



Cláudia Montez Lopes Raimundo

Licenciada em Engenharia Geológica

Caracterização de argilas para utilização em peloterapia

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Geológica

Orientador: António Carlos Gil Augusto Galhano, Assistente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Joaquim António dos Reis Silva Simão, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri

Presidente: José António de Almeida, Professor associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Pedro Calé da Cunha Lamas, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Vogais: António Carlos Gil Augusto Galhano, Assistente, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Caracterização de argilas para utilização em peloterapia

Copyright © Cláudia Montez Lopes Raimundo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho é o culminar de mais uma etapa na minha vida e não seria possível sem o contributo de várias pessoas e instituições que me acompanharam ao longo deste percurso e particularmente deste trabalho. E por isso não poderia de deixar de agradecer.

Ao meu orientador, Professor Carlos Galhano, quero agradecer por todo o apoio e acompanhamento ao longo da realização deste trabalho e pela paciência para esclarecer as minhas inúmeras dúvidas.

Ao meu co-orientador, Professor Doutor Joaquim Simão, agradecer pela sua sempre boa disposição e pelas correções e críticas que tornaram melhor este trabalho.

Ao departamento de Ciências da Terra da Faculdade de Ciências e Tecnologia pela disponibilização do laboratório e seus equipamentos para realização de diversos ensaios.

Ao Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro na pessoa do Professor Doutor Fernando Rocha e ao Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro na pessoa da Dr^a Erika Davim e Filipe Davim e ao Cenimat na pessoa da professora Doutora Rita Branquinho por tornarem possível a realização de alguns importantes ensaios.

Ao Instituto Dr. Ricardo Jorge na pessoa da Dr^a Filipa Costa Ferreira e Dr. João Brandão, por me permitirem aprender mais sobre a realização das análises.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia, na pessoa da Dr^a Carla Rodrigues e Dr. Nuno Costa, pela sua disponibilidade e paciência demonstrada.

Aos colegas de laboratório que me ajudaram e fizeram companhia durante os meses de ensaios.

A todos os docentes que me acompanharam ao longo do meu percurso académico e contribuíram para a minha formação.

Aos meus colegas e amigos, João Correia, Joel Pequito, Rúben Gonçalinho e Susana Nobre por toda a amizade e companheirismo demonstrado ao longo destes anos.

Ao Paulo pela amizade e por sempre proporcionar momentos de descontração. À Tânia pela amizade e companheirismo ao longo desta jornada e destes anos.

Ao Miguel pelo carinho e o amor ao longo destes anos. Por me apoiar a todo o momento.

Aos meus irmãos, em especial à minha irmã Raquel, que foi a minha melhor amiga e companheira durante toda a minha vida.

Aos meus pais, por me ensinarem a nunca desistir, por me permitirem sonhar e me incentivarem sempre ao longo destes anos. Foram vocês que tornaram isto possível. Este trabalho também é vosso.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

Resumo

Os efeitos terapêuticos das argilas são amplamente reconhecidos. Têm sido utilizadas em vários países, em termas ou centros de talassoterapia, para tratar problemas reumatológicos, doenças de pele ou para fins cosméticos. Em diversas praias portuguesas existem argilas que afloram nas arribas. A população que frequenta essas praias ao longo dos anos, tem aplicado as argilas diretamente no corpo, relatando efeitos benéficos para a saúde. Tornou-se por isso necessário verificar se essas argilas têm, efetivamente, os efeitos que lhes são atribuídos, ou se, pelo contrário, poderão ser prejudiciais para a saúde. Dois exemplos de praias com argilas deste tipo são Praia do Meco (Sesimbra) e a Praia de Porto de Mós (Lagos). A presente dissertação tem como objetivo principal estudar essas argilas e averiguar se constituem, ou não, um risco para a saúde de quem as aplica e se se confirmam as características adequadas para a utilização em peloterapia.

Realizaram-se diversos ensaios de caracterização mineralógica, química, tecnológica e bacteriológica dessas argilas. Entre os ensaios realizados para verificação da adequabilidade para peloterapia, destacam-se: a Superfície Específica (BET), a Fluorescência de Raio-X (FRX), a Capacidade de Troca Catiónica (CTC), o Calor Específico (DSC) e a Análise Microbacteriológica. A Superfície Específica é importante para peloterapia porque está relacionada com a quantidade de fração fina que as amostras possuem. A Fluorescência de Raio-X (FRX) e as outras análises químicas têm como finalidade verificar se os elementos químicos se encontram dentro dos limites aceitáveis, de forma a não colocar a saúde humana em risco. A Capacidade de Troca Catiónica (CTC) é importante para se saber quais os iões que são trocados entre as amostras e o corpo humano. O Calor Específico é relevante para avaliar o consumo de energia necessário para o aquecimento das lamas. Por fim, a Análise Microbacteriológica tem especial importância para o caso de serem detetadas bactérias e/ou fungos acima dos valores aceitáveis, inviabilizando as amostras para o fim pretendido.

A verificar-se que as amostras cumprem os valores mínimos aceitáveis para serem utilizadas em peloterapia, poderá concluir-se que as argilas da praia do Meco e da praia de Porto de Mós não são prejudiciais para a saúde de quem as aplica e podem ter efeitos benéficos, nomeadamente no tratamento de problemas reumatológicos e dermatológicos.

Palavras-chave: Peloterapia, Argilas, Meco, Porto de Mós, FRX, CTC, BET, Microbacteriológica, Geologia Médica

Abstract

The therapeutic effects of clays are widely recognized. They have been used in various countries in thalassotherapy centers or thermotherapy centers to treat rheumatic problems, skin diseases or for cosmetic purposes. In several Portuguese beaches there are clays that appear in the cliffs. The population that has frequented these beaches over the years has applied the clays directly in the body, reporting beneficial effects on health. It has therefore become necessary to ascertain whether these clays actually have the effects attributed to them or whether, on the contrary, they may be harmful to health. Two examples of beaches with clays of this type are Meco Beach (Sesimbra) and Porto de Mós Beach (Lagos). The purpose of the present thesis is to study these clays and to determine whether or not they constitute a risk to the health of those applying them and if the characteristics suitable for use in pelotherapy are confirmed.

Several mineralogical, chemical, technological and bacteriological characterizations of these clays were carried out. Among the tests performed to verify suitability for pelotherapy, the following ones stand out: Specific Surface (BET), X-Ray Fluorescence (XRF), Cation Exchange Capacity (CEC), Specific Heat (DSC) and Microbacteriology. The Specific Surface is important for pelotherapy because it is related to the amount of the fine fraction that the samples have. X-Ray Fluorescence (XRF) and other chemical analyzes are intended to verify that the chemical elements are within acceptable limits to not endanger human health. Cation exchange capacity (CEC) is important to know which ions are exchanged between samples and the human body. The Specific Heat is relevant to evaluate the energy consumption required for clay heating. Finally, the Microbacteriological Analysis is particular important in case bacteria and / or fungi are detected above the acceptable values, making the samples unfeasible for the intended purpose.

If the samples comply the minimum acceptable values for use in pelotherapy, it may be concluded that the clays on Meco beach and Porto de Mós beach are not harmful to the health of those who use them and may have beneficial effects in the treatment of rheumatological and dermatological problems.

Keywords: Pelotherapy, Clays, Meco, Porto de Mós, XRF, CEC, BET, Microbacteriological, Medical Geology

Índice Geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice Geral	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
1. Introdução.....	1
1.1 Estado da Arte	3
1.2 Organização da Tese.....	4
2. Geologia Médica/Geomedicina	7
2.1 Efeitos Positivos dos Minerais na Saúde Humana	8
2.2 Efeitos Negativos dos Minerais na Saúde Humana	10
3. Argilas/Lamas e Utilização na Saúde Humana	13
3.1 Modo de aplicação de argila/lamas	13
3.1.1 Utilização externa	13
3.1.2 Utilização Interna	16
4. Enquadramento Geográfico e Geológico	19
4.1 Praia do Meco	19
4.2 Porto de Mós.....	21
5. Procedimentos Experimentais	25
5.1 Ensaios Tecnológicos	25
5.1.1 Limites de Consistência/ Atterberg.....	25
5.1.2 Teor em Matéria Orgânica.....	27
5.1.3 Expansibilidade.....	28
5.2 Análise Textural	29
5.2.1 Análise Granulométrica	29

5.2.2	Superfície Específica (BET)	32
5.3	Análise Química.....	33
5.3.1	Fluorescência de Raio-X (FRX).....	33
5.3.2	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP).....	34
5.3.3	Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	35
5.3.4	pH	36
5.3.5	Determinação dos Cátions de Troca	37
5.3.6	Perda ao Rubro	38
5.4	Análise Mineralógica.....	38
5.4.1	Difração de Raio-X (DRX)	38
5.5	Análise Térmica	39
5.5.1	Tempo de Arrefecimento	39
5.5.2	Calor Específico (DSC) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG)	40
5.6	Análise Microbacteriológica	42
5.6.1	Análise Micológica	42
5.6.2	Análise Bacteriológica	43
6.	Discussão de Resultados.....	45
6.1	Ensaio Tecnológico	45
6.1.1	Limites de Consistência/Atterberg.....	45
6.1.2	Teor em matéria orgânica	46
6.1.3	Expansibilidade.....	47
6.2	Análise Textural	48
6.2.1	Análise granulométrica	48
6.2.2	Superfície Específica (BET)	50
6.3	Análise Química.....	51
6.3.1	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	51
6.3.2	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP).....	55
6.3.3	Capacidade de Troca Catiônica	55
6.3.4	Determinação dos Cátions de troca	55
6.3.5	pH	57
6.3.6	Perda ao Rubro	57
6.4	Análise Mineralógica.....	58
6.4.1	Difração de Raios-X (DRX)	58
6.5	Análise Térmica	59
6.5.1	Calor específico (DSC) e Análise térmica gravimétrica (ATG).....	59

6.5.2	Tempos de arrefecimento.....	60
6.6	Análise microbacteriológica	61
7.	Considerações Finais e desenvolvimento de trabalhos futuros	65
	Referências Bibliográficas	69
	Anexos.....	73
	Anexo I – Curvas dos limites de liquidez das amostras em estudo	75
	Anexo II – Curvas da expansibilidade das amostras.....	78
	Anexo III – Difractógramas das amostras em estudo	81
	Anexo IV – Curvas de arrefecimento das amostras em estudo	85

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Vista Panorâmica da Praia do Meco.	1
Figura 1.2 - Vista Panorâmica da Praia de Porto de Mós.....	2
Figura 4.1 - Enquadramento Geográfico da Praia do Meco.	19
Figura 4.2 - Arriba da Praia do Meco.	20
Figura 4.3 - Localização da Praia do Meco na Carta Geológica 38-B à escala de 1:50 000.	21
Figura 4.4 - Enquadramento Geográfico da Praia de Porto de Mós.....	22
Figura 4.5 - Localização da Praia de Porto de Mós na Carta Geológica 52-A à escala de 1:50 000.	23
Figura 4.6 - Arriba da Praia de Porto de Mós.	24
Figura 5.1 - Pasta formada e concha de Casagrande.	26
Figura 5.2 – Determinação de limite plasticidade.	27
Figura 5.3 - Ensaio de teor em matéria orgânica.....	28
Figura 5.4 - Realização de ensaios de expansibilidade.....	29
Figura 5.5 – Peneiração por via húmida.	30
Figura 5.6 - Ensaio de Sedimentação.....	32
Figura 5.7 - Componentes principais de um aparelho de FRX.....	34
Figura 5.8 - Sonda pH Consort C6030.....	36
Figura 5.9 - Filtragem das amostras.	37
Figura 5.10 – Aparelho de espectroscopia de absorção atômica.....	37
Figura 5.11 - Componentes principais de DRX.....	39
Figura 5.12 - Cálculo de tempo de arrefecimento com recurso a termómetro digital.....	40
Figura 5.13 - Aparelho para medição de calor específico STA (DSC/TGA) 449 F3 Jupiter.....	41
Figura 5.14 - Método de espalhamento.	42
Figura 5.15 - Colocação do meio de cultura no copo e quantytray pronto para ir à estufa.	43
Figura 6.1 - Curvas granulométricas das amostras.	48
Figura 6.2 - Triângulo textural das amostras em estudo.	49
Figura 6.3 - Tempos de arrefecimento das amostras.....	61
Figura 6.4 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra do MS Total.....	62
Figura 6.5 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra MN Total.....	62
Figura 6.6 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra PM Total.....	63
Figura 6.7 - Da esquerda para a direita os fungos filamentosos das amostras MS Total, MN Total e PM Total.	63

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Benefícios para a saúde de alguns elementos aqui chamados sais minerais e minerais traço.	9
Tabela 2.2 - Doenças influenciadas por minerais.	11
Tabela 3.1 - Classificação Internacional de Pelóides pela I.S.M.H	15
Tabela 6.1 - Resultados dos limites.	46
Tabela 6.2 - Valores calculados de teor em matéria orgânica através da queima com água oxigenada.	47
Tabela 6.3 - Expansibilidade das amostras.	48
Tabela 6.4 - Resultados da análise granulométrica obtidos através do Sedigraph.....	50
Tabela 6.5 - Valores de superfície específica (BET).....	51
Tabela 6.6 - Limite aceitável de vários elementos químicos para utilização na saúde humana.	52
Tabela 6.7 – Análise química de elementos maiores (FRX).....	53
Tabela 6.8 - Análise química de elementos menores (FRX).	54
Tabela 6.9 - Capacidade Troca Catiônica.....	55
Tabela 6.10 - Resultados da absorção atômica com o filtrado das amostras com álcool.....	56
Tabela 6.11 - Resultados da absorção atômica com o filtrado da amostra com água.....	57
Tabela 6.12 - Resultados do pH.....	57
Tabela 6.13 - Resultados da Perda ao Rubro.....	58
Tabela 6.14 - Análise semi-quantitativa dos difractómetros de Raios-X das amostras em estudo.	59
Tabela 6.15 - Calor específico de MN.....	60
Tabela 6.16 - Calor específico de MS.....	60
Tabela 6.17 - Calor específico de PM.....	60
Tabela 7.1 - Quadro resumo das características mais importantes para a peloterapia e adequabilidade das amostras.....	67

1. Introdução

A argila é um recurso geológico que pode ser utilizado para diversas finalidades e com ocorrências muito generalizadas. As argilas são materiais muito variados em termos de génese, podendo formar-se em ambiente continental e em ambiente marinho. Têm também diferentes texturas, composições e propriedades tecnológicas, o que condiciona as suas potenciais e efetivas aplicações (Henriques, 2014).

Hoje em dia há um crescente interesse na utilização de recursos geológicos para a realização de tratamentos naturais ao invés de tratamentos de medicina convencionais.

A utilização de tratamentos naturais tem a designação de Naturoterapia, que pode envolver distintas metodologias, tais como: fitoterapia, hidroterapia, peloterapia, balneoterapia, termoterapia, oligoterapia e crenoterapia (Gomes & Silva, 2006). Este trabalho incide essencialmente na peloterapia, que se encontra desenvolvida no capítulo 3.

Em Portugal existem vários centros de thalassoterapia que recorrem a esta técnica em tratamentos e que consistem, resumidamente, na aplicação de lamas/argilas no corpo humano, quer seja de forma direta ou através de cataplasmas.

Este trabalho tem como objetivo principal caracterizar algumas das lamas/argilas com potencial para aplicação nestes centros e também verificar se existe diferença entre aplicar a amostra tal como é recolhida *in situ* ou aplicar apenas a fração abaixo dos 0,063mm. No desenvolvimento do trabalho são, por norma, analisadas as amostras totais bem como a fração inferior a 0,063 mm.

As amostras selecionadas localizam-se na Praia do Meco (M), em Sesimbra (Distrito de Setúbal) (Figura 1.1), e na Praia de Porto de Mós (PM), em Lagos (Distrito de Faro) (Figura 1.2). Estas argilas têm sido tradicionalmente utilizadas pelas pessoas para aplicação no local, sendo reconhecidas as suas propriedades medicinais.



Figura 1.1 - Vista Panorâmica da Praia do Meco.



Figura 1.2 - Vista Panorâmica da Praia de Porto de Mós.

É importante referir que no nosso país não existe legislação quanto às propriedades que as lamas/argilas devem ter para aplicação em peloterapia (Terroso, 2005). Portanto, todas as amostras foram sujeitas a um conjunto de análises e ensaios que se entendeu serem relevantes para a sua caracterização tendo em vista a aplicação em peloterapia.

De forma a atingir o objetivo proposto serão realizados diversos ensaios, tecnológicos, de análise textural, análise química, análise mineralógica, análise térmica e análise microbacteriológica. Os ensaios tecnológicos consistem em realizar os limites de consistência, determinar a expansibilidade e calcular o teor em matéria orgânica. A análise textural consiste em realizar a análise granulométrica das amostras e calcular a superfície específica. A análise química consiste em realizar a fluorescência de raio-x, a capacidade de troca catiónica, pH e calcular os catiões de troca e a perda ao rubro. A nível mineralógico, será realizada a difração de raios-x para conhecer a composição mineralógica das amostras. A análise térmica consiste numa análise muito relevante para a peloterapia, nomeadamente o calor específico, de forma a avaliar o consumo de energia necessário para o aquecimento das lamas. Por fim, a Análise Microbacteriológica tem especial importância para o caso de serem detetadas bactérias e/ou fungos acima dos valores aceitáveis, inviabilizando as amostras para o fim pretendido.

As análises efetuadas revelaram que as argilas estudadas demonstram algum potencial para a sua utilização em situações de peloterapia, destacando-se as frações <63 µm. As amostras da Praia do Meco apresentam melhores características em relação às da Praia de Porto de Mós. Apesar das frações totais não serem as mais indicadas para peloterapia, tal como expectável, poderão continuar a ser utilizadas pelas pessoas nas praias, uma vez que não apresentam riscos para a saúde.

1.1 Estado da Arte

Há muitos anos que se descobriu a relação entre a geologia e a medicina. Por volta do ano 1832, quando houve o primeiro surto de cólera, Nérée Boubée, um geólogo, efetuou estudos sobre a relação da geologia com o desenvolvimento da cólera, acabando por concluir que a natureza geológica do solo exerce uma influência incontestável sobre a saúde das pessoas que vivem nessa zona. Concluiu que a natureza do solo tem influência nas propriedades medicinais e uma aptidão especial em favorecer ou não o desenvolvimento de determinada doença numa determinada região (Boubée, n.d.).

No entanto o uso dos minerais para fins medicinais será, provavelmente, quase tão antigo como a própria espécie humana. Há referências ao uso das “terras medicinais” na Mesopotâmia, no Egipto Antigo e Grécia Antiga, para curar feridas e irritações da pele. Na China antiga, há mais de 2000 anos, foram também produzidos textos relatando o uso de minerais para fins medicinais. (Gomes & Silva, 2006)

Mais recentemente têm sido realizados trabalhos de investigação por diversos cientistas para averiguar as propriedades de lamas/argilas e verificar se as mesmas são ou não aplicáveis em peloterapia e se têm ou não vantagens terapêuticas.

Têm sido várias as publicações científicas relacionadas com o uso de lamas/argilas em geomedicina. O número de publicações tem vindo a aumentar significativamente devido à crescente preocupação da população em utilizar produtos naturais nos seus tratamentos. Entre estas inúmeras publicações têm particular saliência, Ferrand & Yvon, (1991), Yvon & Ferrand (1996), Bettero *et al.*, (1999), Veniale, (1999), Sánchez *et al.*, (2000), Cara *et al.*, (2000). Mais recentemente Sánchez *et al.*, (2002), Veniale *et al.*, (2004), Gomes & Silva, (2006), Finkelman (2006), Casás *et al.*, (2011), Caridad *et al.*, (2014), Quintela *et al.*, (2015), Carretero *et al.*, (2014), Armijo *et al.*, (2016), Glavaš *et al.*, (2017) e Rautureau *et al.*, (2017), todos eles com trabalhos bastante importantes no que diz respeito às propriedades termais das argilas/lamas necessárias para aplicação em peloterapia, assim como as propriedades e os usos terapêuticos das mesmas.

Apesar de todas as vantagens, também foram relatados vários riscos da geomedicina. Na antiguidade, já eram relatados efeitos adversos dos minerais e rochas na saúde humana. Na Grécia

antiga, Hipócrates (460-377 AC), conhecido como o Pai da medicina, assim como Aristóteles (384-322 AC) dedicaram parte das suas vidas à investigação e produziram informação interessante sobre as terras medicinais. Hipócrates refere os efeitos negativos dos minerais de arsénio que recentemente a Agência Internacional para a Investigação do Cancro reconheceu como sendo um elemento carcinogénico (IARC, 1987) e (Gomes & Silva, 2006).

Também na área da Geologia Médica ou Geomedicina foram vários os autores como Komatina (2001), Selinus *et al.*, (2005) e Selinus *et al.*, (2010) relatando especialmente os efeitos negativos dos minerais e rochas na saúde humana e no meio ambiente, como os casos do quartzo que, quando inalado em grandes quantidades, pode causar silicose ou das poeiras resultantes de grandes explorações mineiras, que poluem rios e ar.

Em Portugal foram desenvolvidos alguns trabalhos de investigação em várias argilas e/ou areias para utilização em geomedicina, com particular destaque para Gomes & Silva (1996), Gomes & Silva, (2001) e Silva (2002), em que estudaram algumas propriedades físicas e químicas de areias para uso terapêutico no Arquipélago da Madeira. Terroso (2005) estudou argilas/lamas para utilização em peloterapia nas Furnas, Açores. Reis (2005) estudou diversas argilas utilizadas pelas pessoas “in situ” como é o caso das praias da Consolação, Meco e Avencas e concluiu que havia bastantes propriedades em comum entre os casos de estudo e algumas propriedades das argilas utilizadas em centros termais. Gomes & Silva (2006) realizaram um importante trabalho ao publicar vários efeitos positivos dos minerais na saúde humana, assim como os seus riscos. Rebelo (2011) verificou se era possível a aplicação dos georrecursos portugueses em Hidrologia Médica, e Henriques (2014) estudou o efeito da beneficiação da bentonite para a Geologia Médica.

1.2 Organização da Tese

Este trabalho está dividido em sete capítulos:

O capítulo 1 tem um breve enquadramento do tema do trabalho, assim como, os seus objetivos, faz uma breve descrição dos restantes capítulos e faz referência aos trabalhos já realizados sobre o tema em estudo, destinando-se a documentar o que foi realizado neste âmbito e é fundamental para explicar os acréscimos deste trabalho ao conhecimento atual.

O capítulo 2 debruça-se sobre a geologia médica de modo mais generalizado, fornece informações de como surgiu esta área de estudo e quais os seus objetivos. Aborda ainda os efeitos positivos e negativos que os minerais têm na saúde humana.

O capítulo 3 aborda a peloterapia propriamente dita, que é o tema principal deste trabalho. Aborda a sua utilização no passado e na atualidade, bem como as suas formas de aplicação consoante a sua finalidade.

O capítulo 4 refere-se ao enquadramento geográfico e geológico dos locais em estudo, nomeadamente da Praia do Meco e da praia de Porto de Mós.

O capítulo 5 descreve os materiais amostrados e os métodos escolhidos para a sua análise.

No capítulo 6 é feita a análise e interpretação dos resultados dos ensaios realizados com o objetivo de caracterizar as amostras e averiguar a sua capacidade e adequabilidade para utilização em peloterapia.

No capítulo 7 são tecidas algumas considerações em relação a este trabalho, nomeadamente, os resultados obtidos que nos permitem averiguar a capacidade das amostras em estudo para a utilização em peloterapia e ainda algumas propostas para desenvolvimento de trabalhos futuros.

São ainda apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas no decorrer do trabalho, tal como, os anexos.

2. Geologia Médica/Geomedicina

Desde há muitos anos que têm sido descritas relações entre a Geologia e a Saúde Humana, tornando-se necessário criar uma disciplina que estude estas relações entre o ambiente geológico e a saúde em humanos, animais e plantas.

Criou-se assim a geologia médica que constatou, a partir de observações locais, que algumas doenças ocorriam de forma preferencial em algumas regiões. Esta disciplina, porém, só começou a ser desenvolvida após a aquisição de bases científicas que permitiram estudos de causa e efeito entre os fatores ambientais e os problemas de saúde.

Foram vários os autores a introduzir o termo geologia médica (Finkelman *et al.*, 2001; Selinus *et al.*, 2005; Bunnell *et al.*, 2007; Selinus *et al.*, 2010) e, segundo os mesmos, esta disciplina trata de vários problemas como:

- Impactes do ambiente na saúde pública como a exposição a níveis tóxicos de elementos químicos, como, o arsénio, cádmio, urânio ou mercúrio;
- Deficiência dos elementos químicos essenciais;
- Exposição a poeiras minerais;
- Exposição à radioatividade e ao radão.

Os mesmos autores definiram que as tarefas a ser executadas pelos praticantes de geologia médica deveriam ser:

- Identificar as causas ambientais de problemas de saúde conhecidos e, em conjunto com investigadores de saúde pública, encontrar soluções para prevenir e minimizar as mesmas;
- Identificar anomalias geoquímicas em solos, sedimentos e águas que tenham impacto na saúde.
- Informar a população quando não estiverem garantidas condições ambientais favoráveis devido aos geo-materiais e os seus processos;
- Aceder aos efeitos benéficos dos geo-materiais e seus processos.

De acordo com Selinus *et al.*, (2005), o primeiro a introduzir o termo geomedicina foi Ziess, médico e epidemiologista, em 1931, tendo definido como uma área da Medicina onde métodos geográficos e cartográficos são utilizados para apresentar resultados de investigação médica.

Décadas mais tarde Låg, geógrafo de profissão, na Noruega, definiu o termo geomedicina como a ciência que lida com a influência dos fatores ambientais na distribuição geográfica dos problemas de saúde em Homens e animais. Foi nos países nórdicos, em particular na Noruega, que a investigação da Geomedicina foi mais considerada e desenvolvida (Gomes & Silva, 2007).

Recentemente, Gomes & Silva (2001) também utilizaram o termo Geomedicina mas, no presente, este termo foi substituído pela expressão Geologia Médica, uma área científica emergente especializada nos impactes do ambiente na saúde pública.

A Geologia médica, ou Geomedicina, tem o potencial de ajudar em termos médicos a saúde pública das comunidades em todo o mundo, procurando soluções para um alargado número de problemas ambientais que podem afetar a saúde humana. A composição das rochas e minerais está no ar que respiramos, na água que bebemos e na comida que comemos. Esta transferência de minerais pode ser benéfica para muitas pessoas porque contém elementos essenciais aos seres vivos como, por exemplo, o magnésio, o cálcio ou o potássio. O problema é que por vezes também pode conter elementos químicos prejudiciais à vida como o arsénio ou o mercúrio. (Centeno *et al.*, 2014) e são estes efeitos positivos e negativos que serão abordados nos capítulos seguintes (2.1 e 2.2).

2.1 Efeitos Positivos dos Minerais na Saúde Humana

Existem vários minerais na constituição do corpo humano, sob a forma de sais minerais e minerais traço. Os sais são aqueles que o corpo necessita em maior quantidade, como cálcio, magnésio e fósforo. Os minerais traço são os que o corpo necessita em menor quantidade, como o ferro, sílicio, flúor, cobre e zinco. A absorção dos minerais nos humanos ocorre no sistema gastrointestinal. (Gomes & Silva, 2006)

A Organização Mundial de Saúde (OMS) considerou, em 2002, que os minerais traço são essenciais para a saúde humana. Para a OMS “um elemento é considerado essencial a um organismo quando a redução da sua exposição abaixo de um certo limite resulta consistentemente na redução de uma função fisiologicamente importante, ou quando o elemento sendo parte integral da estrutura do organismo desempenha uma função vital nesse mesmo organismo.”

Tal como acontece com outras substâncias ou elementos essenciais estes podem ser bons, tóxicos ou letais, tudo dependendo da sua dose. Considera-se que todas as substâncias são veneno e o que diferencia um veneno de um remédio é a dose administrada.

Mesmo alguns elementos que se pensa serem tóxicos podem ser considerados remédios, como por exemplo o mercúrio, que foi utilizado pelo Império Romano para aliviar a dor nas crianças quando a sua dentição estava em desenvolvimento, ou o arsénio que, em doses baixas, era utilizado para melhorar a forma física (Gomes & Silva, 2006).

Os benefícios do sal também são há muito conhecidos e podem ser encontrados em várias partes do globo salinas e depósitos de sal-gema onde se realizam tratamentos melhorando a saúde das pessoas principalmente em termos respiratórios, como é o caso da asma. As salinas em Portugal, como as de Aveiro e da Figueira da Foz, já têm produtos feitos de sal comercializados como exfoliantes corporais e outros cosméticos que removem células mortas e melhoram a circulação sanguínea. Na mina de sal gema em Loulé é por vezes permitido que pessoas desçam ao fundo da mina apenas para inalar os aerossóis salinos que lá se formam. Na mina real de

Wiliczka, perto de Cracóvia, na Polónia também têm sido efetuados tratamentos com aerossóis salinos. Quando se respiram estes aerossóis inalam-se elementos químicos essenciais como o sódio, o cloro, iodo, magnésio entre outros.

As propriedades físicas dos minerais também são importantes na Geologia Médica, nomeadamente as propriedades térmicas, como a capacidade calorífica e a difusão do calor, principalmente quando utilizados topicamente. Outras propriedades como o poder de absorção, a dureza, a abrasividade, a pureza, o tamanho e forma das partículas são importantes nas formulações farmacêuticas ou na composição de cosméticos (Gomes & Silva, 2006). Elementos como a prata e o cobre são cada vez mais utilizados na medicina, principalmente na formulação de pensos antissépticos e germicidas, sendo o zinco muito utilizado em pomadas. Na tabela 2.1 podem ser observadas, de modo resumido, as várias funções de alguns elementos químicos essenciais à saúde humana.

Tabela 2.1 - Benefícios para a saúde de alguns elementos aqui chamados sais minerais e minerais traço (adaptado de Gomes & Silva, 2006).

Ca	Essencial para desenvolvimento e manutenção de ossos e dentes saudáveis; favorece coagulação do sangue e contração dos músculos; ajuda a reduzir os riscos de osteoporose
Mg	Promove ativação de mais de 100 enzimas e ajuda nas funções de nervos e músculos
K	Regula ritmo cardíaco, mantém o balanço de fluidos e ajuda a contração dos músculos
Fe	Essencial para a formação e função dos glóbulos vermelhos; importante para a função cerebral
Cr	Contribui para o metabolismo da glucose e regula o açúcar no sangue
Co	Promove a formação de glóbulos vermelhos
Cu	Promove a formação de glóbulos vermelhos e do tecido conjuntivo; atua como catalisador na armazenagem e libertação de ferro para formar hemoglobina; contribui para funcionamento do sistema nervoso central
I	Necessário para a regulação do metabolismo pela hormona tiroide
P	Funciona associado ao Ca para desenvolver e manter ossos e dentes fortes; favorece as funções de outros nutrientes
S	Necessário para as proteínas dos músculos e cabelo; da sua deficiência resulta a degenerescência do colagénio, ligamentos e tendões
Se	Componente essencial de uma enzima antioxidante fundamental para o crescimento e desenvolvimento normais
Zn	Componente essencial de mais de 200 enzimas envolvidas na digestão, metabolismo, reprodução e cura de feridas
Mo	Contribui para o crescimento e desenvolvimento normais
F	Essencial para ossos e dentes; o Ca por si só não é construtor de ossos
Si	Essencial para crescimento normal dos ossos e para a integridade da pele

2.2 Efeitos Negativos dos Minerais na Saúde Humana

Apesar dos minerais serem indispensáveis à saúde humana, existem certas circunstâncias em que podem ser prejudiciais. O défice ou excesso no ambiente de determinados minerais pode causar sérios problemas de saúde. No geral, os materiais constituídos à base de minerais ocorrem em ambiente natural, mas também podem ser de origem antrópica, como no caso da circulação automóvel, produção agrícola, ou exploração mineira (Gomes & Silva, 2006).

O arsénio, tal como o cádmio, o mercúrio e o chumbo são dos compostos minerais mais tóxicos que se conhecem.

O arsénio é um elemento carcinogénico que em grandes quantidades pode mesmo ser letal e por isso foi usado no passado inúmeras vezes como veneno. Por norma, a contaminação por arsénio ocorre em áreas mineiras ricas em arsenopirite.

O cádmio, cuja contaminação pode resultar de processos naturais ou atividades antrópicas, foi também classificado como carcinogénico no homem. Têm sido relatados casos no Japão de pessoas que vivem em áreas contaminadas por cádmio e que registaram danos nos ossos e rins (Gomes & Silva, 2006).

A exposição ao mercúrio provoca danos graves na saúde dos seres vivos. Nos humanos ocorre por vezes, devido ao consumo de peixe contaminado. Doses altas de mercúrio causam diarreia, convulsões e colapso vascular.

A contaminação por chumbo pode ocorrer devido a fontes naturais ou antropogénicas, sendo no nosso país, as escombreyas de minas da Faixa Piritosa Ibérica, uma destas fontes. Doses altas de chumbo afetam os seres humanos em geral, mas bastante mais as crianças, podendo ocorrer encefalopatias graves.

Devido essencialmente a causas antropogénicas, o solo, a água e o ar encontram-se sujeitos a contaminação. Um bom conhecimento das argilas pode ter um papel importante na remediação dos solos devido à sua capacidade adsorvente e absorvente. É conhecido o facto da fração argilosa poder fixar os metais pesados atuando como descontaminante. A má qualidade da água é responsável por inúmeras doenças como a cólera, disenteria e hepatite, devido a vírus ou bactérias mas também à acumulação de metais pesados nas águas, que causam graves problemas de saúde, atacando os sistemas cardiovasculares, gastrointestinais e imunitários. Em relação ao ar, são imensas as causas da poluição, sendo a maior delas, nas casas, o fumo do tabaco que tem na sua constituição elementos carcinogénicos. As poeiras minerais que o ar contém, as erupções vulcânicas e ainda as cimenteiras são prejudiciais à saúde humana e um grande poluente do ar (Gomes & Silva, 2006).

São várias as doenças provocadas pelos minerais, sendo a silicose, a asbestose, a selenose, a fluorose e a arsenicose as mais graves. Na Tabela 2.2 estão representadas algumas doenças causadas por minerais e as respetivas causas e efeitos.

Tabela 2.2 - Doenças influenciadas por minerais. (adaptado de Gomes & Silva, 2006)

Doenças influenciadas pelos minerais	Causas	Efeitos
Silicose	Inalação de partículas finas de sílica	Dificuldades respiratórias e debilidade física, fibrose pulmonar, pode tornar-se em tuberculose
Asbestose	Inalação de poeiras de asbestos (amianto)	Dificuldades respiratórias e insuficiência cardiorrespiratória
Selenose	Excesso ou deficiência de selénio	Envelhecimento prematuro da pele
Fluorose	Influxo de fluoreto em excesso	Malformações esqueléticas
Arsenicose	Longa exposição ao arsénio, inalação de ar poluído	Afeções de pele, modificações na pigmentação, vários tipos de cancro
Manganismo	Inalação de poeira mineral na mineração do metal manganês	Sintomas idênticos a Parkinson, afeta o cérebro
Saturnismo	Intoxicação crónica devido ao chumbo	Anemia, alterações do sistema nervoso, insuficiência renal e hepática
Hidrargirismo	Intoxicação causada pelo mercúrio ou seus sais	Efeitos nocivos no sistema cardiovascular, imunitário, nervoso e reprodutivo
Berilose	Inalação de vapores ou poeiras que contêm berílio	Pode desencadear uma resposta autoimune
Siderose	Inalação poeiras ricas em ferro	Pessoas expostas não revelam sintomas particulares nem deterioração da função pulmonar logo são consideradas pneumoconioses benignas
Baritose	Inalação poeiras ricas em bário	

3. Argilas/Lamas e Utilização na Saúde Humana

Desde a antiguidade que as argilas/lamas têm sido utilizadas com fins terapêuticos. Há relatos que na Pré-História os egípcios usavam sedimentos de lamas do rio Nilo em aplicações tópicas para tratar problemas nos órgãos genitais femininos e queimaduras da pele. Os romanos foram os primeiros a recomendar banhos de lamas com propósitos terapêuticos e na Gália (França atual) antes da ocupação romana os banhos já eram utilizados em diversas termas, sendo que, depois da ocupação romana, as mesmas foram expandidas (Rautureau *et al.*, 2017). Com as invasões bárbaras na Europa, a expansão das estações termais diminuiu bastante e só na Idade Média essa atividade foi recuperada. Desde o final do século XVI que, em Itália, o termalismo se tornou bastante popular. Segundo o autor anteriormente referenciado, em França a chamada medicina termal começou no final do século XVII. Ao longo do tempo foram melhoradas as condições de higiene na utilização das lamas e os banhos termais deixaram de ser em grupo para passar a ser individuais.

As terapias com utilização de argilas podem ser físicas ou químicas. As terapias físicas envolvem a troca de energia, como por exemplo através de uma massagem, e as terapias químicas envolvem trocas químicas que podem ser forçadas através do calor e da pressão.

3.1 Modo de aplicação de argila/lamas

Existe uma longa tradição do uso de argilas/lamas com fins terapêuticos. A denominada argila curativa pode ser utilizada de duas maneiras diferentes, em uso externo ou em uso interno, consoante os resultados que se pretendem.

3.1.1 Utilização externa

Na utilização externa podem usar-se cataplasmas, compressas, emplastros, ligaduras e pensos e os banhos de argila (muito comuns hoje em dia).

Os cataplasmas, compressas e emplastos são compostos por uma espessa camada de argila estendida num pano ou guardanapo dobrado em quatro e aplicada diretamente na parte do corpo em tratamento. As ligaduras consistem num pano mergulhado em água com argila e depois aplicado (Mantovani, 1979).

A utilização mais comum hoje em dia, e para a qual as amostras estudadas neste trabalho seriam maioritariamente utilizadas, é a dos banhos argilosos. Nestes, as pessoas são cobertas de argila durante cerca de 20 minutos, até a argila secar totalmente e depois a mesma será removida. A

este tipo de utilização pode-se dar o nome de peloterapia, pois denomina-se pelóide a pasta utilizada para aplicação na pele é pelóide.

O termo pelóide é atribuído a Judd Lewis, presidente da Internacional Standart Measurements Committee (ISNC) em 1933, e deriva do grego *pelos* = barro, lama. Este termo foi mais tarde adotado definitivamente pela International Society of Medical Hydrology (ISMH) no Congresso de Wiesbaden em 1938. Só 11 anos depois é que a ISMH, na Sessão “Los Peloides (Barros Medicinales, etc.)”, da IV Conferência Científica Internacional de Dax, em 15 de Outubro de 1949, alcançou o consenso sobre a seguinte definição: “Designa-se sob o termo genérico de PELOIDES os produtos naturais, existentes numa mistura de água mineral (inclusive a água do mar ou dum lago de água salgada), com matérias orgânicas ou inorgânicas resultantes de processos geológicos, biológicos, ou simultaneamente geológicos e biológicos, utilizados com uma finalidade terapêutica em envolvimento ou banhos” (Maraver, 2016). Nesta mesma conferência foi realizada uma classificação internacional de pelóides que se apresenta na Tabela 3.1.

Vários foram os autores ao longo dos últimos anos a propor definições para pelóide. Especial relevância deve ser dada a Gomes *et al.*, (2013) que propuseram a seguinte definição “Pelóide é uma lama maturada ou uma dispersão turva com propriedades curativas e/ou propriedades cosméticas, composta por uma complexa mistura de grão fino natural com origem geológica e/ou biológica, água mineral ou água marinha, e normalmente contém compostos orgânicos de atividade biológica metabólica.

Tabela 3.1 - Classificação Internacional de Pelóides pela I.S.M.H

Denominação de Pelóide	Origem componente sólido	Água Mineral		Condições de Maturação
		Natureza Química	Temperatura	
Fangos/Lamas	Prevalentemente inorgânica (mineral)	Sulfúrea, sulfatada, clorada, bromada e iodada	Hipertermal Mesotermal Hipotermal	In situ Em tanque
Limos	Idem	Água do mar ou de lago de água salgada	Hipertermal	In situ
Turfas	Prevalentemente orgânica	Alcalina, carbonata, ferruginosa, sulfúrea, água do mar	Hipertermal Mesotermal Hipotermal	Ar livre Recinto fechado
Muffa	Idem	Sulfúrea	Hipertermal	In situ
Outras Biogleas (Algas)	Idem	Água mineral diferente da sulfúrea	Hipertermal Mesotermal Hipotermal	Idem
Sapropeli	Misto	Alcalina, ferruginosa, sulfúrea	Hipotermal	Idem
Gyttja	Idem	Água do mar	Hipotermal	Idem

A peloterapia é a aplicação externa de pelóides com fins terapêuticos ou para tratamento de pele, é um termo bastante utilizado nos países Europeus e sinónimo do termo terapia de lamas.

Os pelóides podem ser de dois tipos diferentes, médicos ou cosméticos e têm uma fase sólida (inorgânica/orgânica) e uma fase líquida (água mineral).

Dá-se o nome de pelóides médicos quando as suas propriedades terapêuticas são reconhecidas pela autoridade nacional que aprova medicamentos baseando-se em estudos epidemiológicos medicamente assistidos, estudos esses realizados por médicos especializados em hidrologia médica e fisioterapia. Os pelóides cosméticos são pelóides com propriedades cosméticas específicas reconhecidas por laboratórios especializados e certificados em dermocosméticos. (Gomes *et al.*, 2013)

É necessário considerarmos os riscos potenciais para a saúde humana dos pelóides porque o material pode, por vezes, conter elementos tóxicos que poderão ser libertados para a pele e corrente sanguínea durante a aplicação dos mesmos.

A aplicação de pelóides naturais, ou seja, no local de ocorrência, torna-se cada vez mais difícil devido a inúmeras razões, nomeadamente, pelo facto de ocorrerem muitas vezes em zonas ambientalmente protegidas ou ainda por estarem expostos a contaminações antropogénicas, tornando o seu controle sanitário difícil. Estes pelóides também se encontram por vezes em depósitos de águas vulcânicas que são caracterizadas por pH's ácidos (2-3) e conterem metais pesados (Rautureau *et al.*, 2017).

De acordo com o mesmo autor acima mencionado, por todos estes motivos tem crescido o interesse pelos pelóides manipulados. Estes pelóides podem ser produzidos dentro de unidades de produção próprias ou nas instalações de spas e/ou termas. Podem ser produzidos utilizando misturas específicas com um mineral essencial como é a caulinite ou a bentonite e uma água mineral específica.

Existem evidências clínicas baseadas em estudos epidemiológicos dos benefícios da peloterapia, nomeadamente, em problemas reumatológicos e doenças de pele. Os pelóides podem atuar como analgésicos, anti-inflamatórios, anti-oxidantes e até podem ser antibacterianos.

Podem ser aplicados também na cosmética, como é o caso das máscaras de limpeza, exfoliantes faciais e corporais e até protetores contra as radiações solares.

Apesar de ao longo dos últimos anos se estudarem os mecanismos de ação dos pelóides, ainda se está longe de entender a razão da aplicação dos pelóides ter uma ação curativa. No entanto, segundo Maraver *et al.*, (2015) o principal mecanismo de ação reconhecido nos pelóides é a termoterapia, em que a ação curativa é atribuída à temperatura. Por regra o pelóide é aplicado diretamente na pele em camadas 1-2 cm por períodos de 20-30 minutos depois de ser aquecido a 42-45 °C. Devido ao efeito do calor, o local sofre vasodilatação e hipertermia que melhora a irrigação do sangue e a circulação, aumenta também a temperatura corporal e provoca hipotensão arterial. Se o uso for prolongado aumenta as proteínas plasmáticas, entre outros efeitos benéficos relatados.

As propriedades analgésicas e anti-inflamatórias podem ser atribuídas às propriedades químicas das lamas/pelóides, ou seja, uma ação químico-terapêutica (Gomes & Silva, 2007).

3.1.2 Utilização Interna

A geofagia significa “comer terra” e diz respeito às práticas das pessoas em algumas sociedades comer solos como parte da sua dieta. Este hábito é encontrado tanto nos animais como nos seres humanos.

Pode pensar-se que é um hábito que se encontra apenas em países subdesenvolvidos mas mesmo em países desenvolvidos podemos verificar que crianças, raparigas púberes ou mulheres grávidas procuram com a ingestão da argila dar ao organismo os minerais que o corpo necessita (Mantovani, 1979).

Não há dúvida que pessoas que comem argilas não processadas estão em risco de desenvolver problemas graves de saúde, devido à exposição a elementos químicos desconhecidos e a micróbios existentes no solo. No entanto, existe um grande debate sobre os benefícios provenientes da geofagia em que o argumento mais utilizado para defender esta prática é o facto do solo fornecer nutrientes essenciais. Por exemplo, há mulheres grávidas a ingerir argilas vermelhas devido à presença de ferro, combatendo as deficiências de ferro provenientes da gravidez (Finkelman, 2006). Segundo o mesmo autor, há um entendimento geral de que a ingestão de argilas pode curar alguns problemas de estômago como náusea, diarreia e azia. A caulinite e a esmectite são os principais ingredientes da maioria dos produtos utilizados para tratar problemas do estômago.

Segundo Mantovani (1979), quando se trata de preparar a argila destinada a uso interno, é preciso escolher a argila de aspeto liso, limpa e não arenosa. Esta deve ser partida em pequenos pedaços e exposta ao sol e, assim que estiver bem seca, reduzir a pó e expor novamente ao sol. No fim deve ser passada por peneiro de forma a eliminar eventuais areias que ainda possa conter. Depois em meio copo de água fresca deitar o pó da argila, mexer bem para dissolver e, quando estiver dissolvida, ingerir.

4. Enquadramento Geográfico e Geológico

4.1 Praia do Meco

A praia do Meco localiza-se junto à Aldeia do Meco, na costa ocidental do concelho de Sesimbra, distrito de Setúbal, cerca de 30 km a sul de Lisboa (Figura 4.1).

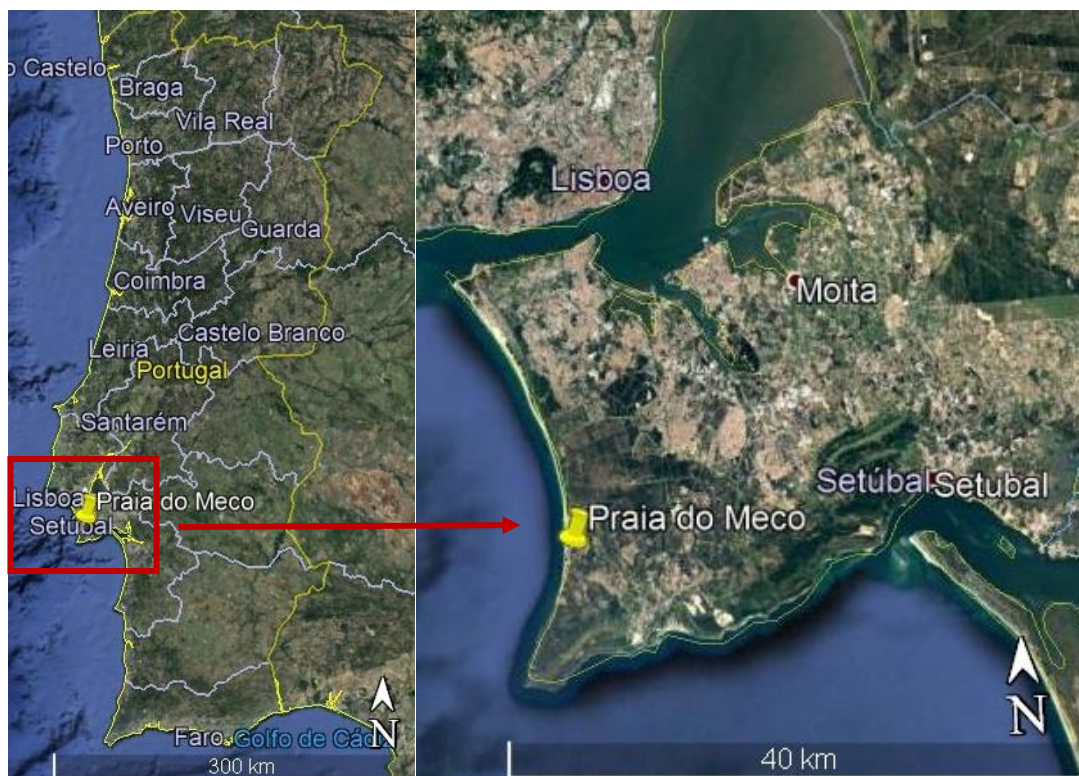


Figura 4.1 - Enquadramento Geográfico da Praia do Meco.

A formação que compreende as argilas pertence aos depósitos da Ribeira da Lage, de idade Tortoniano dos finais do Miocénico.

Esta unidade é constituída por areias finas a médias, micáceas, amareladas a esbranquiçadas, com frequentes níveis decimétricos concrecionados. A parte superior é constituída por areias finas amareladas, marinhas com espessura reduzida e sem fósseis. Estas assentam num conjunto rico em pectinídeos, do qual estão separadas por uma superfície erosiva, e são cobertas por areias feldspáticas de Fonte da Telha e Coína pertencentes ao Pliocénico, como se pode observar na Figura 4.2 e Figura 4.3 (Manuppella, *et al.*, 1999).

As unidades anteriores são ravinadas por conglomerados pouco espessos, descontínuos, melhores expostos junto da Lagoa de Albufeira, que se situa ligeiramente a norte do local em estudo.

Seguem-se areias finas a grosseiras, quase sempre arcósicas, frequentemente com estratificação entrecruzada, e é na base do talude que se encontra a fração argilosa. No seio das areias ocorrem blocos isolados de arenitos cretácicos e nódulos de sílex. Na fração argilosa predominam caulinite e ilite. A montmorilonite ocorre nos níveis fossilíferos e também nos argilosos (Manuppella *et al.*, 1999; in Carvalho, 1968; Azevedo, 1985).

Em relação às dunas, pertencentes ao holocénico, estas apresentam grande desenvolvimento, sendo necessário distinguir as que se situam no sopé da arriba das que existem no topo, o contacto entre elas apenas é visível na Lagoa de Albufeira, ligeiramente a norte do local em estudo. Estas dunas são do tipo longitudinal e paralelas à arriba (Manuppella, *et al.*, 1999).



Figura 4.2 - Arriba da Praia do Meco.

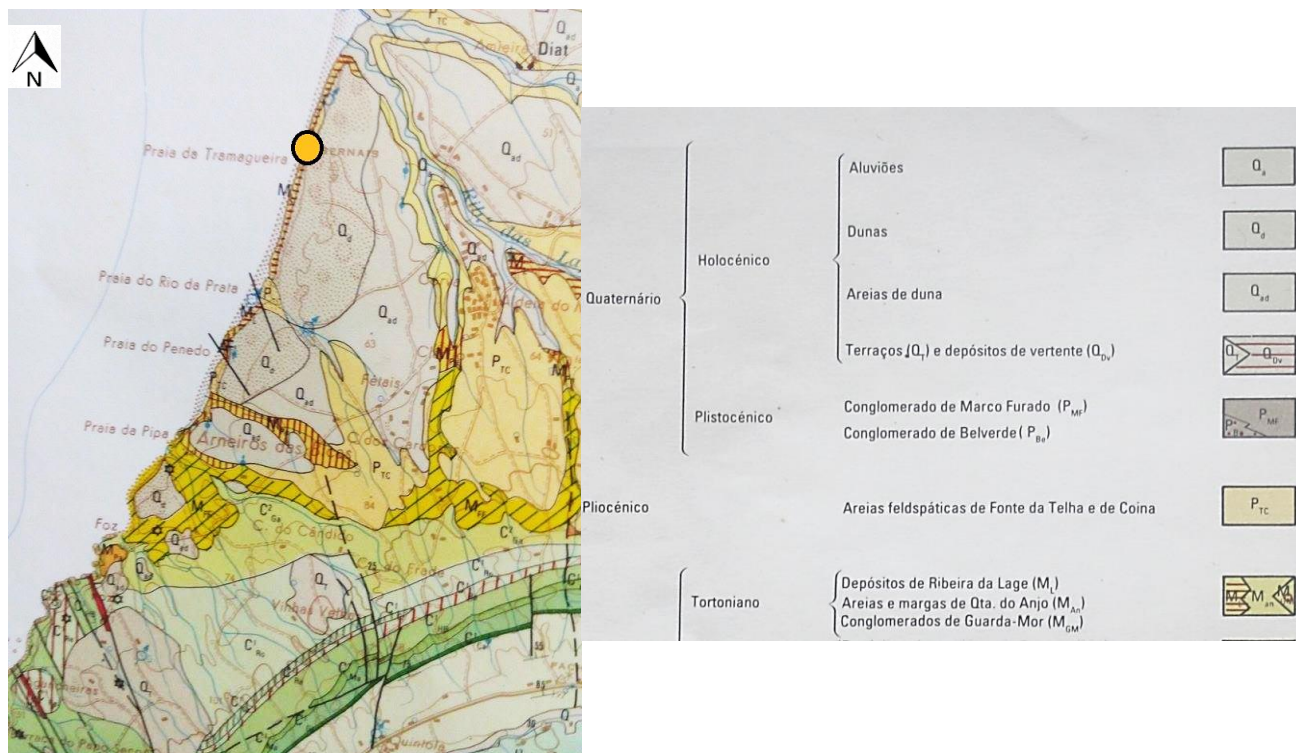


Figura 4.3 - Localização da Praia do Meco na Carta Geológica 38-B à escala de 1:50 000
(Adaptado de Manupella et al., 1999).

4.2 Porto de Mós

A praia de Porto de Mós localiza-se no concelho de Lagos, distrito de Faro acerca de 300 km a sul de Lisboa.(Figura 4.4)



Figura 4.4 - Enquadramento Geográfico da Praia de Porto de Mós.

Como enquadramento geológico trata-se de um local de transição entre o Miocénico e o Cretácico como se pode observar na Figura 4.6.

As formações cretácicas constituem uma espessa série de camadas formada, principalmente, por calcários margosos, margas e arenitos que afloram numa vasta área. Esta sucessão de camadas é possível observar deste a Ponta de Almádena até à praia de Porto de Mós. Estão cartografados dois conjuntos no Cretácico, o Cretácico inferior indiferenciado e o Aptiano. (Rocha *et al.*, 1983)

A Formação de Porto de Mós é datada do Aptiano e pertence à formação “Margo-calcários de Porto de Mós”, esta formação aflora na arriba que se estende desde a Ponta das Ferrarias até à praia de Porto de Mós e foram reconhecidos 3 conjuntos (Rocha *et al.*, 1983) (Figura 4.6):

- 1) Calcários margosos e nodulares, cinzentos, com ostreídeos, margas calcárias e margas argilosas verdes ou azuladas, com intercalações de brechas de dissolução e de calcários amarelados, oosparíticos e bioclásticos.
- 2) Margas, margas calcárias e calcários margosos, de cor geralmente cinzenta, intercalados de calcários amarelados, micríticos ou calciclásticos.

- 3) Margas argilosas esverdeadas, calcários margosos e nodulares, amarelados ou cinzentos e calcários brancos, com ostreídeos.

Este conjunto é sobreposto pelo Miocénico, discordante angularmente e ravinando a camada cretácica no topo.

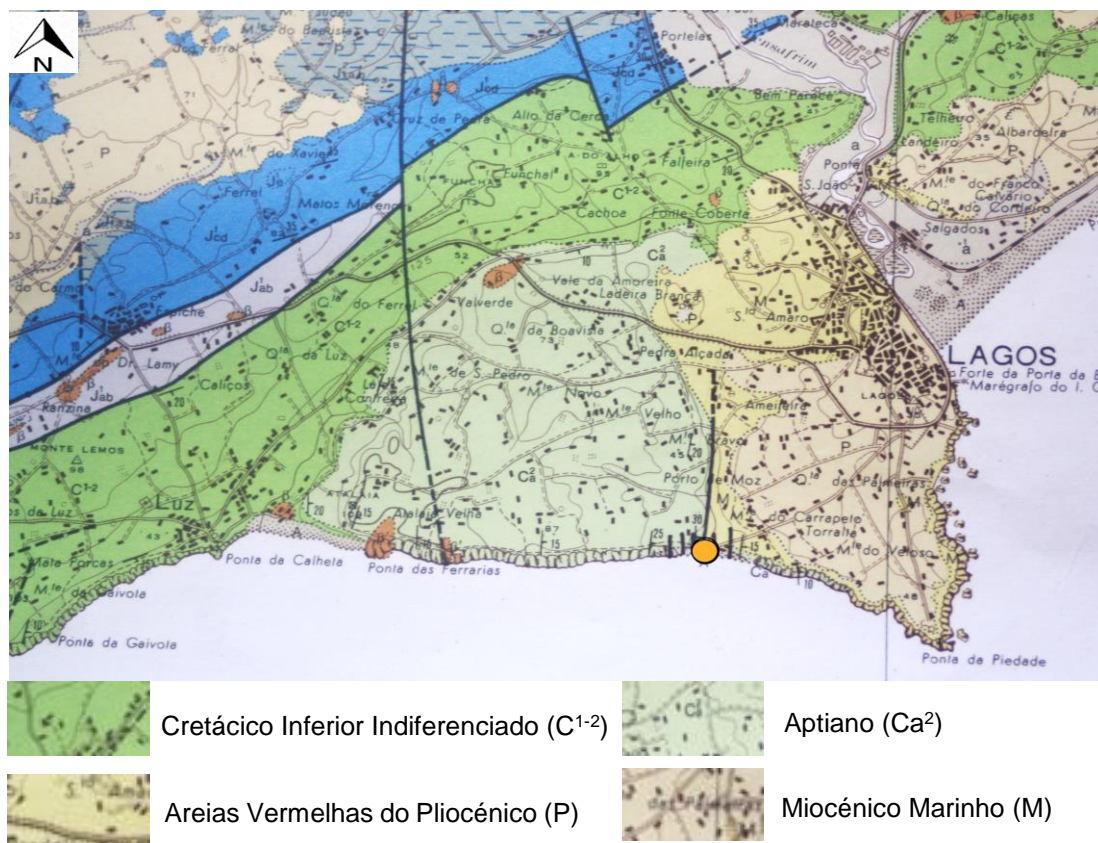


Figura 4.5 - Localização da Praia de Porto de Mós na Carta Geológica 52-A à escala de 1:50 000 (adaptado de Rocha et al., 1983).



Figura 4.6 - Arriba da Praia de Porto de Mós.

5. Procedimentos Experimentais

As amostras foram recolhidas a cerca de 500 metros a sul da entrada da praia (Meco Norte - MN) e a cerca de 1 km (Meco Sul - MS). Esta recolha foi realizada em dois locais devido à grande extensão de orla que a praia possui, cerca de 4km e por ambos os locais serem usados pela população e turistas para banhos de argila.

Nestes procedimentos foram utilizadas na realização da maioria dos ensaios, as frações totais (MS Total, MN Total e PM Total), assim como as frações <63 μm (MS <63, MN <63 e PM <63), para dessa forma se poder perceber e comparar as reais diferenças entre elas e averiguar se os resultados são muito dispares ou estão relativamente próximos, permitindo utilizar o material em peloterapia sem precisar de proceder à sua separação.

Apenas no DSC/ATG e análise microbacteriológica foi utilizada uma única fração, <63 μm e fração total, respetivamente.

5.1 Ensaios Tecnológicos

5.1.1 Limites de Consistência/ Atterberg

Em solos argilosos o teor em água é um parâmetro físico fundamental havendo três valores de teor em água que limitam as quatro zonas de diferente comportamento do solo: o limite de liquidez, LL, e o limite de plasticidade, LP, e o limite de retração, LR. A diferença entre o limite de liquidez e limite de plasticidade designa-se por índice de plasticidade e fornece informações acerca do comportamento do solo.

Os limites de consistência baseiam-se no facto que um solo, constituído por partículas de muito-pequenas dimensões, poder apresentar-se em quatro estados diferentes, sólido, semi-sólido, plástico e líquido, dependendo do seu teor em água.

Para valores de teor em água muito elevados, a mistura de água-solo comporta-se como um líquido, ou seja, toma a forma do recipiente em que for introduzida. Quando esse teor é reduzido até certo ponto passa a ter um comportamento plástico e conserva a forma que lhe for conferida por qualquer processo. Ao continuar a redução desse teor, o comportamento do solo torna-se semi-sólido e separa-se em fragmentos quando se tenta moldá-lo. Se esta redução do teor continuar o comportamento do solo torna-se sólido, deixando de acarretar uma redução de volume e a secagem passa a fazer-se a volume constante (Fernandes, 2012).

Foi utilizada a norma portuguesa NP-143 (1969) para determinar os limites de consistência, tendo sido determinados, o limite de liquidez e o limite de plasticidade.

5.1.1.1 Limite de Liquidez

O LL pode ser calculado através de dois métodos, pela Concha de Casagrande e pelo fall-cone test. O método utilizado foi a Concha de Casagrande, que consiste em colocar a pasta de solo na concha (Figura 5.1) e com o riscador executar um sulco, separando o solo em duas metades. Em seguida, com o mecanismo da concha, é afastada da plataforma de base e deixada cair sobre a mesma o número de vezes necessárias para que as duas metades se unam em pelo menos 1 cm de extensão e, quando isso acontece, é retirada na zona onde as duas metades se uniram, uma fração de solo, pesada e levada à estufa para determinar o teor em água.

O limite de liquidez é o valor do teor em água para o qual, após 25 pancadas, o sulco se fecha. Este valor é determinado por interpolação entre diversos ensaios. Foram realizados dez ensaios e retirados os quatro melhores valores (menor desvio padrão), em que o fecho da fenda se verifica para um número de pancadas abaixo e acima das 25, sendo que esse número é representado em abcissas, em escala logarítmica, e o teor em água em ordenadas, em escala aritmética (Fernandes, 2012).



Figura 5.1 - Pasta formada e concha de Casagrande.

5.1.1.2 Limite de Plasticidade

É preparada uma pasta de solo, moldando-se a partir dela quatro amostras (segundo a Norma NP-143-69). Neste caso foram realizadas cerca do dobro das amostras, de forma esférica e de volume semelhante. Cada uma das amostras foi rolada com a palma da mão de modo a formar um filamento cilíndrico com cerca de 10 mm de comprimento máximo como é possível observar na Figura 5.2. Esta operação repete-se até que, pela progressiva secagem a que está sujeito, o filamento se quebra em vários fragmentos ao atingir os 3 mm de diâmetro. O teor em água calculado quando o filamento quebra é considerado o limite de plasticidade (Fernandes, 2012).

O valor do limite de plasticidade é calculado através da média aritmética dos teores em água de todas as amostras preparadas.



Figura 5.2 – Determinação de limite plasticidade.

5.1.1.3 Índice de Plasticidade

O índice de plasticidade, IP é a diferença entre o limite de liquidez e o limite de plasticidade:

$$IP = LL - LP$$

Este índice mede a maior ou menor plasticidade do solo e representa a gama de teores em água para os quais o solo apresenta comportamento moldável.

O IP define a zona em que o terreno se encontra no estado plástico, e fornece um critério para ajuizar o carácter argiloso de um solo, assim quanto maior for o IP, mais plástico será o solo. As argilas são mais compressíveis quanto maior for o IP (Terroso, 2005).

Segundo Jenkins citado por Caputo (1974), os solos podem ser classificados em:

Fracamente plásticos $1 < IP < 7$

Medianamente plásticos $7 < IP < 15$

Altamente plásticos $IP > 15$

5.1.2 Teor em Matéria Orgânica

A perda de matéria orgânica consiste na eliminação do material de origem orgânica com recurso à água oxigenada. Realizado apenas nas frações totais da amostra e com vários ciclos, consiste em pesar cerca de 5 gramas de amostra, de seguida colocar água oxigenada e permitir que a mesma elimine a matéria orgânica (Figura 5.3). Repete-se o procedimento até o solo deixar de reagir com a água oxigenada.



Figura 5.3 - Ensaio de teor em matéria orgânica.

5.1.3 Expansibilidade

Este ensaio foi realizado segundo a especificação E 200 1967 no LNEC (Laboratório Nacional Engenharia Civil) – “Solos – Ensaio de expansibilidade”.

Determina a variação de volume da amostra quando, em condições bem definidas de compactação, absorve água por capilaridade através de uma placa porosa.

A expansibilidade é tanto maior quanto maior for a fração de argila do solo, ou seja, solos mais finos têm maior expansibilidade.

Segundo Terroso (2005), a expansibilidade depende principalmente da proporção e natureza dos colóides minerais e orgânicos que entram na constituição da amostra e da proporção relativa de cátions adsorvidos. Nas argilas expansivas, os cátions de troca hidratam-se e a grande energia de hidratação envolvida é capaz de vencer as forças atrativas entre as camadas unitárias. De modo geral, a expansibilidade das argilas aumenta com a relação molecular sílica-sesquióxidos. Dos cátions de troca, o Na^+ determina maior expansibilidade que o Ca^{2+} ou o H^+ . O efeito do K^+ é variável com o tipo de mineral, quanto mais hidratável for o cátion de troca, mais expansiva será a argila.

A expansibilidade, em percentagem, é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta h}{h_0} * 100 = \frac{l_1 - l_0}{15} * 100$$

em que

Δh - Variação de altura (mm)

h_0 – Altura inicial (mm)

l_1 – Leitura final do defletómetro (mm)

l_0 – Leitura inicial do defletómetro (mm)

O resultado apresenta-se arredondado às unidades.

As leituras do defletômetro são realizadas a cada minuto até ao 5º minuto e depois de 5 em 5 minutos até aos 15, na hora seguinte são realizadas a cada 15 minutos e a partir daí, de hora a hora no primeiro e segundo dia e, se aplicável, de 2 em 2h nos dias seguintes (Figura 5.4).

As leituras são realizadas até que duas leituras com o intervalo de 2h tenham o mesmo valor ou valores decrescentes.



Figura 5.4 - Realização de ensaios de expansibilidade.

5.2 Análise Textural

5.2.1 Análise Granulométrica

A composição granulométrica é definida como a distribuição em percentagem em relação ao peso total das partículas do solo de acordo com as suas dimensões.

A análise granulométrica é importante devido à indicação da percentagem da fração da amostra total, onde predominam os minerais com fração $<2 \mu m$ (minerais argilosos). Essa percentagem controla em grande medida as propriedades exibidas por esse material. A distribuição granulométrica das partículas também é relevante uma vez que esta é indicadora dos tipos de minerais predominantes podendo-se, assim, inferir das propriedades dessa fração argilosa e da sua preponderância nas propriedades e no comportamento da argila. (Henriques, 2014)

Para as partículas de maiores dimensões o método utilizado para determinar a composição granulométrica foi a peneiração e para as partículas de menor dimensão (argila+silte) foi utilizado o método da sedimentação e depois recorreu-se ao granulômetro sedigraph.

Os resultados da análise granulométrica são expressos numa curva cumulativa, em que as dimensões das partículas são representadas nas abcissas em milímetros em escala logarítmica e nas ordenadas é representada a % do material que passou pelos peneiros.

5.2.1.1 Peneiração por via húmida

Na peneiração o solo é obrigado a passar por uma série de peneiros de malha quadrada sucessivamente mais apertada. Foram utilizados quatro peneiros, de: 0,5mm, 0,25mm, 0,125mm e 0,063mm.

Antes de iniciar a peneiração a amostra foi homogeneizada com auxílio de água destilada. Foi colocado um recipiente com um funil e o respetivo peneiro e iniciada a peneiração vertendo a suspensão para o peneiro como se pode observar na Figura 5.5 e assim sucessivamente até à utilização do último peneiro. No final, já depois de cada fração estar no seu respetivo copo, foi tudo colocado na estufa a cerca de 50º para depois de seco se proceder à pesagem do material.

O material retido num dado peneiro representa a fração de solo com dimensão superior ao da malha desse peneiro e inferior ao peneiro anterior. Realiza-se a pesagem do material para saber a percentagem que representa do peso total da amostra. Utilizou-se a norma portuguesa EN 933-1.



Figura 5.5 – Peneiração por via húmida.

5.2.1.2 Sedimentação

Este processo consiste em misturar o solo que passou no peneiro de 0,063mm com água destilada e de seguida observar o processo de sedimentação das partículas. (Figura 5.6)

O processo de sedimentação é realizado segundo a lei de Stokes, na qual a velocidade de sedimentação de uma partícula esférica de diâmetro D e peso volúmico γ_s num líquido de viscosidade η e peso volúmico γ_w é dada pela seguinte expressão, em que g é a aceleração da gravidade:

$$V_s = \frac{g \gamma_s \gamma_w}{18\eta} D^2$$

Neste método é muito importante que o solo esteja desfloculado porque, caso isso não se verifique, como a velocidade de sedimentação é proporcional ao quadrado do diâmetro, as partículas sedimentarão muito mais depressa falseando a distribuição granulométrica. Para que ocorra a desfloculação é necessário recorrer a antifloculantes (Fernandes, 2012). Neste caso o antifloculante utilizado foi o hexametáfosfato de sódio.

A lei de Stokes aplica-se a partículas esféricas e, geralmente, a partículas muito pequenas, como é o caso das que se encontram nas amostras estudadas neste trabalho, as quais apresentam uma forma muito diferente da esférica. Assim, o que acabou por ser determinado neste processo não foi o verdadeiro diâmetro da partícula, mas o diâmetro equivalente, ou seja, o diâmetro de uma esfera do mesmo material que sedimenta com a mesma velocidade desta (Fernandes, 2012).

Procedimento experimental

1. Pesar 5 g de amostra $< 0,063$ mm (previamente desagregada num almofariz de porcelana);
2. Colocar a referida toma numa proveta de 500 ml, onde foi assinalada a altura de queda de 20 cm (com uma marca aos 500 ml e outra 20 cm abaixo);
3. Adicionar água destilada até perfazer o volume de 400 ml;
4. Misturar com auxílio da misturadora
5. Adicionar água até perfazer o volume de 500ml
6. Agitar manualmente e verificar se a suspensão estabiliza naturalmente;
7. Se não, adicionar 3 ou 4 gotas de hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}(\text{PO}_4)_6$) a 1%;
8. Esperar o número de horas necessário para que qualquer partícula com dimensão $< 0,002$ mm (existente no topo da coluna de suspensão no início da sedimentação) possa cair 20 cm;
9. Retirar o volume correspondente aos 20 cm de queda para um copo devidamente referenciado;
10. Repetir o procedimento até que o volume de suspensão correspondente aos 20 cm de queda se apresente límpido, ou seja, sem partículas $< 0,002$ mm em suspensão;
11. Colocar os copos numa estufa a 60°C , até completa evaporação da água;
12. Após secagem, a amostra é pesada e são calculadas as percentagens.

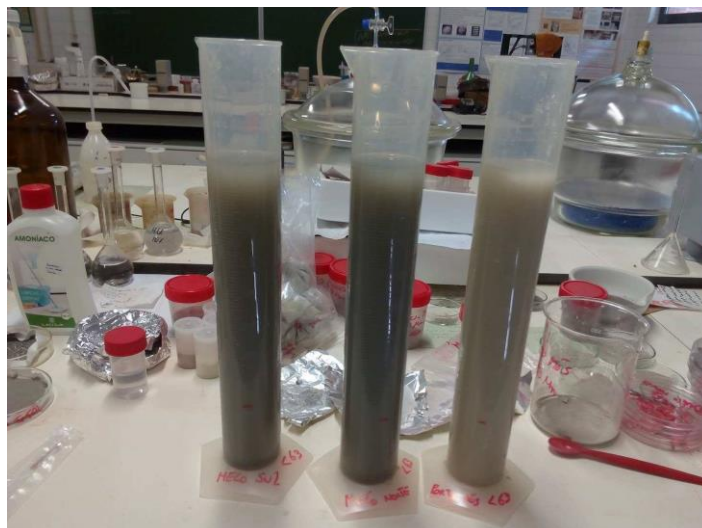


Figura 5.6 - Ensaio de Sedimentação.

5.2.1.3 Granulômetro de raio-x (Sedigraph)

O granulômetro utilizado foi um Sedigraph 5100, que funciona segundo o método da sedimentação explicado no ponto anterior. Este aparelho utiliza um feixe de raios-X de baixa energia e um detetor para determinar a distribuição dos tamanhos e a velocidade de queda das partículas (segundo a Lei de Stokes) numa célula que contém um líquido de sedimentação. (Henriques, 2014)

Os dispositivos de emissão e detecção de raios-x permanecem estacionários à medida que a célula se move verticalmente entre eles. A célula contém uma janela transparente através da qual os raios-x gerados numa fonte atingem o detetor. A distribuição da massa das partículas em vários pontos da célula condiciona o número de impulsos da radiação utilizada que alcançam o detetor. Esta contagem de impulsos de raios x é usada para inferir a distribuição granulométrica (Galhano, 1999).

5.2.2 Superfície Específica (BET)

A superfície específica (SE) é uma das propriedades mais importantes das argilas, sendo determinante no que diz respeito a argilas para fins terapêuticos.

A SE de uma argila define-se como a área da superfície externa mais a área da superfície interna (caso exista) das partículas constituintes, por unidade de massa, em m^2/g (Gomes, 1988). Expressa o teor de fração argilosa ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas, assim como o grau de dispersão/agregação das partículas (Gomes, 2002).

A SE pode ser calculada através de métodos diretos ou indiretos. Nos primeiros, a dimensão das partículas, a distribuição dimensional e a forma das partículas determinada pela microscopia eletrônica são usadas juntamente com a respetiva densidade para a sua determinação. Nos segundos, adotam-se processos que envolvem a medição de algumas propriedades que são quantitativamente dependentes da SE das partículas (Velho, 1993). Segundo o mesmo autor, os métodos diretos apresentam o problema em que os mesmos minerais argilosos apresentarem partículas com diferentes fatores de forma (diâmetro/espessura) e por outro lado o diâmetro médio não define com precisão uma determinada amostra, de tal modo que, à medida que o diâmetro da partícula aumenta a sua espessura também aumenta.

A SE pode ser determinada através de dois diferentes métodos, o método BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938), que é o mais usado, e o método do azul metileno (AM).

O método utilizado neste trabalho foi o BET que é o método mais comum e consiste em passar uma corrente contínua de Nitrogénio (N_2) e Hélio (He) através de uma atmosfera seca que foi arrefecida à temperatura próxima do ponto de ebulição do N_2 . Uma camada monomolecular de N_2 é adsorvida sobre as partículas da amostra, podendo ser quantificada, conhecida que é a superfície da molécula de N_2 . A temperatura da amostra é depois aumentada para a temperatura ambiente e o N_2 adsorvido é libertado, sendo o seu volume medido pela segunda vez. A superfície específica é calculada usando os dois volumes medidos (Velho, 1993).

5.3 Análise Química

5.3.1 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Trata-se de uma análise química que vem sendo cada vez mais utilizada em argilas e minerais argilosos devido à sua simplicidade, rapidez e precisão. Os equipamentos de FRX permitem analisar todos os elementos químicos com número atómico $Z > 9$ em concentrações de 100% até poucos ppm.

Esta técnica baseia-se no efeito da absorção fotoelétrica, em que todos os elementos químicos presentes numa amostra são excitados por um feixe policromático de raios X primários com determinadas energias, emitindo radiações secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais analisadores ou dispersores de modo a que as radiações secundárias dos elementos possam ser resolvidas e depois captadas por detetores dos tipos proporcional e cintilações (Gomes, 1988). É necessário estabelecer a correlação das intensidades medidas com os teores dos elementos químicos presentes (Andrade, 1990). É possível observar na figura 5.7 os componentes principais de um aparelho de FRX.

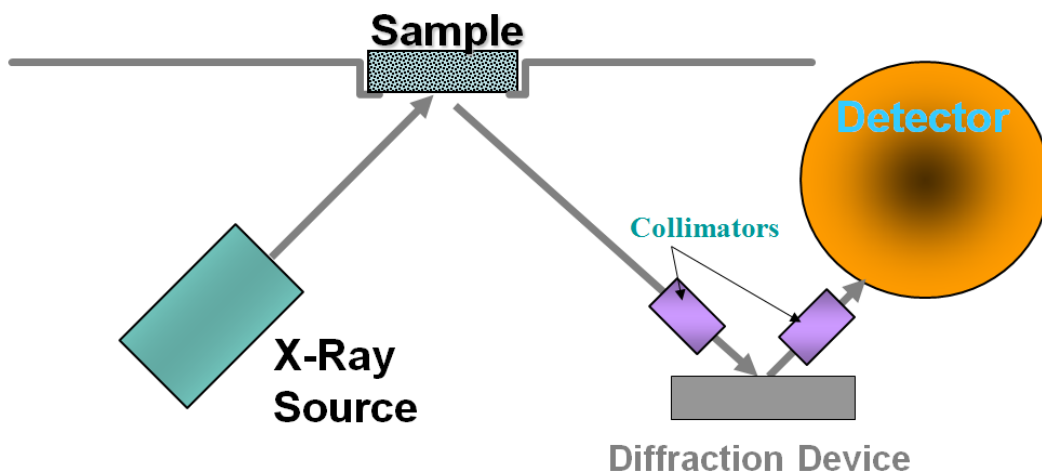


Figura 5.7 - Componentes principais de um aparelho de FRX (1)

5.3.2 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP)

Esta análise foi realizada no aparelho Horiba Jobin Yvon ULTIMA sequencial ICP, utilizando o software Horiba Jobin Yvon ICP Analyst 5.4. Foi utilizado um monocromador com um espectrometro Czerny Turner. O gás utilizado foi o Árgon. Para cada amostra, foram realizadas três determinações e os resultados médios foram registados. Para se realizar este ensaio é necessário fazer uma digestão das amostras.

Procedimento da digestão das amostras:

1. Ligar e manter o sistema Digiprep a 95°C durante todo o procedimento (cerca de 2 horas);
2. Pesar cerca de 500 mg de amostra, bem homogênea, para um digitube de 50 ml. A cada 5 amostras fazer um duplicado. Preparar sempre um branco de ácidos por cada lote de amostras;
3. Acrescentar lentamente 5 ml de uma solução 1:1 HNO₃ (50% HNO₃:H₂O (v/v)) e deixar as amostras digerirem durante 10 minutos;
4. Adicionar 2.5 ml de ácido nítrico concentrado e deixar digerir durante 30 minutos, sempre a 95°C e reduzir a um volume de cerca de 5 ml;
5. Deixar as amostras arrefecerem e adicionar 1 ml de água desionizada e 1.5 ml de água oxigenada 30%, continuar a adicionar aliquotas de 1 ml de H₂O₂ até desaparecerem as bolhas;
6. Normalmente, mais duas adições são o suficiente.
7. Reduzir até 2.5 ml de volume;
8. Por último adicionar 5 ml de ácido clorídrico concentrado e deixar digerir mais 15 minutos;

9. Desligar o Digiprep, deixar as amostras arrefecerem e perfazer o volume a 50 ml com água desionizada.
10. Filtrar a amostra se necessário e passar diretamente à análise com espectrofotómetro de ICP.

5.3.3 Capacidade de Troca Catiónica (CTC)

A capacidade de troca iónica, catiónica ou aniónica, ou seja, a quantidade de iões sejam eles catiões ou aniões, que um mineral argiloso ou uma argila pode adsorver e trocar, é uma propriedade muito importante dos minerais argilosos e ganha ainda maior importância quando as mesmas são utilizadas em peloterapia (Gomes, 2002).

Esta propriedade resulta do desequilíbrio das cargas elétricas devidas às argilas, particularmente a substituições atómicas isomórficas e pode influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas (Gomes, 1988).

O processo de troca iónica é um processo estequiométrico em que cada equivalente de catião ou anião adsorvido pelo mineral argiloso ou argila, provoca a libertação de um equivalente de um catião anteriormente fixado. A reação de troca de iões fixados na argila e os iões do eletrodo pode expressar-se da seguinte forma (Gomes, 2002).



A capacidade de troca iónica é o somatório da capacidade de troca dos minerais argilosos e seus constituintes, assim como, da capacidade de troca de outras substâncias como por exemplo, a matéria orgânica que pode entrar na sua composição (Galhano, 1999).

Esta capacidade é expressa em meq/100g (mlequivalentes por cem gramas) variando consoante o mineral argiloso ou argila.

Procedimento (Galhano, 1999)

1. Saturar 10g de amostra com acetato de amónio com PH=7 durante 24h);
2. Filtra-se a amostra com papel de filtro Whatman nº 542 ou MN 640d devidamente colocado num funil Buchner sob sucção a baixa pressão;
3. No final lava-se o “bolo” final com álcool etílico para remover o excesso de solução saturante;
4. Reservar a solução lixiviada para a determinação das bases e da acidez de troca;
5. Testar o filtrado (com um tubo de ensaio) com o reagente de Nessler, até que não seja detetado ião de amónio livre (ou seja, a solução não ficar cor-de-laranja);
6. Transferir a amostra (o filtro + amostra) para um balão de destilação.

7. Juntar 2 g de óxido de magnésio e cerca de 200 ml de água destilada;
8. Colocar um Erlenmeyer, contendo 50 ml de ácido bórico a 4 % e 4 a 5 gotas de verde de bromocresol, a recolher o destilado;
9. Ligar o sistema de refrigeração e destilar cerca de 100 ml do conteúdo do balão;
10. Titular o destilado com ácido clorídrico 0,1 N. O ponto de equivalência é atingido quando o indicador muda de azul para verde;
11. Registrar o volume de HCl gasto na titulação - x (ml).

5.3.4 pH

A determinação de pH foi realizada com recurso a uma sonda pH Consort C6030 (Figura 5.8) que regista em simultâneo a temperatura.

A determinação do pH em laboratório, nas amostras de lama, foi efetuada na proporção 1:2.5, como a seguir se descreve:

1. Pesar 5 g de amostra e adicionar 25 ml de água destilada;
2. Deixar em contacto durante uma hora, agitando várias vezes com vareta de vidro;
3. Agitar a suspensão solo-amostra antes de mergulhar o eléctrodo do aparelho de leitura;
4. Registrar o valor depois de estabilizar.

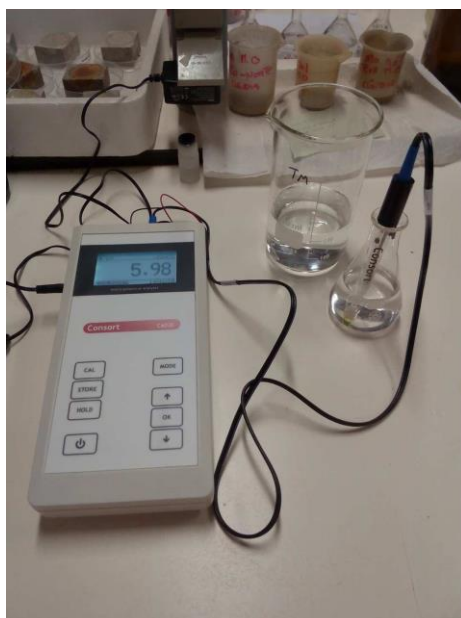


Figura 5.8 - Sonda pH Consort C6030.

5.3.5 Determinação dos Catiões de Troca

Para determinar os catiões de troca filtrou-se a água utilizada na medição de pH. Primeiramente foram acrescentados 25ml de água destilada e depois as amostras foram filtradas com recurso a uma bomba de vácuo como se pode observar na Figura 5.9. Também foi analisado o filtrado resultante da capacidade de troca catiónica.

A solução resultante da filtragem é depois analisada através da espectroscopia de absorção atômica, através do aparelho AAnalyst 200 (Figura 5.10) com o objetivo de determinar a concentração dos catiões de troca (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+})



Figura 5.9 - Filtragem das amostras.



Figura 5.10 – Aparelho de espectroscopia de absorção atômica.

5.3.6 Perda ao Rubro

A perda ao rubro ou perda por calcinação consiste na eliminação da matéria orgânica, água intercrystalina, elementos voláteis e carbonatos da amostra.

O procedimento realizado é o adotado no Departamento de Ciências da Terra da FCT/UNL e consiste em:

1. Pesar um cadinho de porcelana (P0);
2. Pesar cerca de 10g de amostra previamente seca em conjunto com o cadinho (P1);
3. Colocar o cadinho no forno, deixar a temperatura atingir os 1000°C e deixar a amostra calcinar por 1h;
4. Depois deixar arrefecer até aos 100°C e retirar para o exsiccador para que a amostra arrefeça;
5. Pesar novamente o cadinho juntamente com a amostra (P2).

$$PR (\%) = \frac{(P1-P0) - (P2-P0)}{P1-P0} * 100$$

P0 – Peso do cadinho

P1 – Peso da amostra seca + cadinho

P2- Peso da amostra calcinada + cadinho

5.4 Análise Mineralógica

5.4.1 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de Raios-X é uma análise mineralógica em que a técnica só por si fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, quantificação e caracterização dos minerais presentes numa argila (Gomes, 1988). É uma técnica rápida e não destrutiva.

Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico a partir do qual ela pode ser identificada, mesmo quando faça parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais (Gomes, 1988).

Pode observar-se na figura 5.11 os componentes principais do DRX.

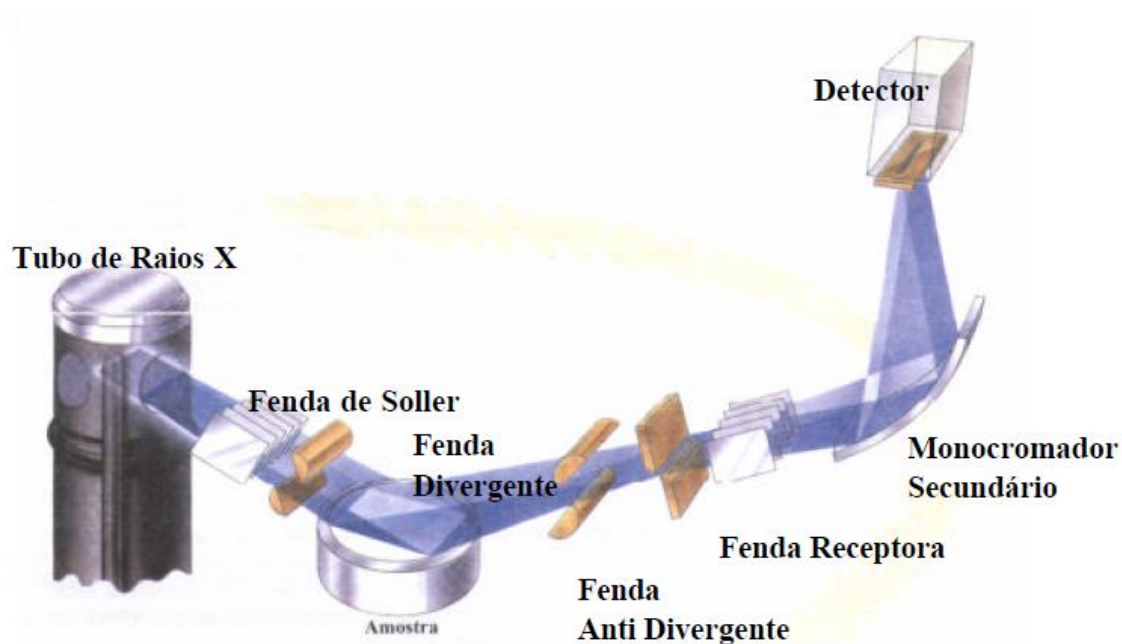


Figura 5.11 - Componentes principais de DRX. (Reis, 2005)

Esta análise pode ser realizada em agregados orientados ou não orientados. Nos agregados orientados, trabalha-se com a fração $< 2 \mu m$, ou seja, as argilas. Dizem-se orientados porque recorre-se a meio líquido e o tempo que demora a secar vai permitir às partículas que se assentem segundo a sua orientação preferencial. Os agregados dizem-se não orientados (fração $< 63 \mu m$) porque não apresentam organização preferencial dos cristais, uma vez que são analisados a seco, portanto, as partículas não têm tempo nem meio para se orientarem, contrariamente aos agregados orientados (Henriques, 2014).

Na análise mineralógica por DRX é normal utilizar-se a radiação $K_{\alpha} Cu$, monocromatizada por um filtro de Ni ou por cristal e condições de trabalho que compreendem uma velocidade de rotação do goniómetro, $V_g = 1$ ou $2^\circ/min$ e da velocidade do papel de registo, $V_p = 600$ ou $800 mm/h$ e também fatores de escala e de constante tempo ajustáveis consoante a sensibilidade pretendida para o registo gráfico (Gomes, 1988).

5.5 Análise Térmica

5.5.1 Tempo de Arrefecimento

Este ensaio é realizado para averiguar a velocidade a que a temperatura da amostra decresce. Para que uma lama tenha aplicação em peloterapia é necessário que esta conserve uma temperatura superior a $30^\circ C$ para que o tratamento seja eficaz (Gomes, 2002).

Os pelóides são aplicados a uma temperatura inicial que ronda os 50°C e a aplicação dura enquanto a temperatura baixa progressivamente até atingir os 30°C. Este processo dura cerca de 20-30 minutos, depende da composição e textura da argila. Estes tratamentos são recomendados a afeções osteoarticulares e musculares (Gomes, 2002).

Na bibliografia encontram-se vários intervalos de temperatura utilizados na realização de curvas de arrefecimento. Neste trabalho vai ser considerado o intervalo de temperaturas entre 50°C e 30 °C.

O tempo de arrefecimento foi calculado com recurso a um termómetro digital e consistiu em levar as amostras à estufa a 60°C durante um mínimo de 12h. De seguida colocou-se o termómetro a cerca de 1cm de profundidade e iniciaram-se as medições da temperatura de 30 em 30 segundos até atingir os 30°C (Figura 5.12).



Figura 5.12 - Cálculo de tempo de arrefecimento com recurso a termómetro digital.

5.5.2 Calor Específico (DSC) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG)

O ensaio para calcular o calor específico consiste no aquecimento controlado do material de teste (argilas), numa atmosfera controlada e numa gama de temperaturas de interesse, entre os 100 e 600°C. Este intervalo pode ser ampliado, dependendo da instrumentação e do recipiente da amostra. Neste caso o ensaio foi realizado com temperaturas entre os 20° e o 550°C. A diferença do fluxo de calor entre a amostra de teste e a amostra de referência ou vazio, devido a variações de energia no material, deve ser monitorizada e registada (Costa, 2008). Segundo Miranda (2009) para calcular o calor específico das amostras foi realizada uma única análise de

cada material por DSC, na região onde não ocorrem transformações termodinâmicas. Antes destas análises são realizadas uma análise branco e outro como padrão safira no lugar da amostra. Depois, utilizando os calores específicos tabelados da safira padrão, a várias temperaturas, procede-se ao cálculo dos calores específicos das amostras, por meio da seguinte equação:

$$Cp_{Amostra} = \frac{(\phi_{amostra} - \phi_b)}{m} \times \frac{msafira}{(\phi_{safira} - \phi_b)} \times C_{safira}$$

Onde:

$\phi_{amostra}$: Fluxo de calor associado à amostra a determinada temperatura (mW)

ϕ_b : Fluxo de calor associado ao branco a determinada temperatura (mW)

ϕ_{safira} : Fluxo de calor associado ao padrão safira a determinada temperatura (mW)

m: Massa da amostra (g)

msafira: Massa do padrão de safira (g)

Csafira: Calor específico do padrão de safira a determinada temperatura (cal/g °C)

Relativamente à ATG, é uma técnica na qual a massa de uma amostra de uma substância é registrada em função da temperatura de acordo com um programa de temperatura controlado. Revela as modificações de peso que ocorrem durante o aquecimento de um material e que podem ter duas causas: decomposição ou oxidação (Gomes, 1988).

Estas análises foram realizadas em simultâneo através da análise térmica simultânea (STA 449 F3 Jupiter), no CENIMAT. (Figura 5.13)



Figura 5.13 - Aparelho para medição de calor específico STA (DSC/TGA) 449 F3 Jupiter.

5.6 Análise Microbacteriológica

Esta análise permite determinar se existem na argila condições para formação de colónias de fungos, assim como detetar se estão presentes bactérias coliformes e enterococos. Apesar de ser importante realizar esta análise no máximo 24h depois das amostras terem sido colhidas, também é importante que sejam realizadas depois das amostras estarem armazenadas algum tempo. Nos centros de peloterapia as argilas não são aplicadas logo assim que recolhidas, mas sim armazenadas e entretanto aplicadas. Neste caso, a análise foi realizada em amostras que se encontravam armazenadas. A análise foi realizada no Instituto Ricardo Jorge.

5.6.1 Análise Micológica

1. Pesam-se 40 gr de amostra;
2. Junta-se 40ml de água destilada esterilizada (diluição 1:1);
3. Coloca-se 30 minutos em agitador;
4. Sai do agitador e coloca-se 0,2ml em cada placa (utilizadas 3 placas);
5. Usa-se o método de espalhamento e espalha-se a amostra pela caixa de petri (Figura 5.14);
6. Por fim vai à estufa a 27°C;



Figura 5.14 - Método de espalhamento.

Os resultados demoram entre 5 a 7 dias para fungos filamentosos (potencialmente patogénicos) e entre 15 a 20 dias para fungos dermatófitos. Os dermatófitos causam infeções na pele, cabelo e unhas devido à sua capacidade de obter nutrientes de matéria queratinizada.

5.6.2 Análise Bacteriológica

1. Pesa-se 50 gr de amostra;
2. Junta-se 500 ml de água destilada esterilizada (diluição 1:10);
3. Coloca-se no agitador 30 minutos;
4. Sai do agitador e coloca-se em copinhos (2 por cada amostra) 10 ml e adiciona-se água destilada esterilizada até 100 ml;
5. Depois junta-se o meio de cultura colilert num copinho e meio de cultura Enterolert noutro copinho;
6. Depois de dissolvido o meio de cultura, a amostra é colocada em quantytrays, o que nos permite mais tarde quantificar as bactérias e é selado (Figura 5.15);
7. O quantytray com colilert vai à estufa a $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}$ durante 18h e o quantytray com enterolert vai à estufa a $41^{\circ}\text{C} \pm 0,2$ durante cerca de 24h.

O resultado é dado em número mais provável por grama (nmp/g).

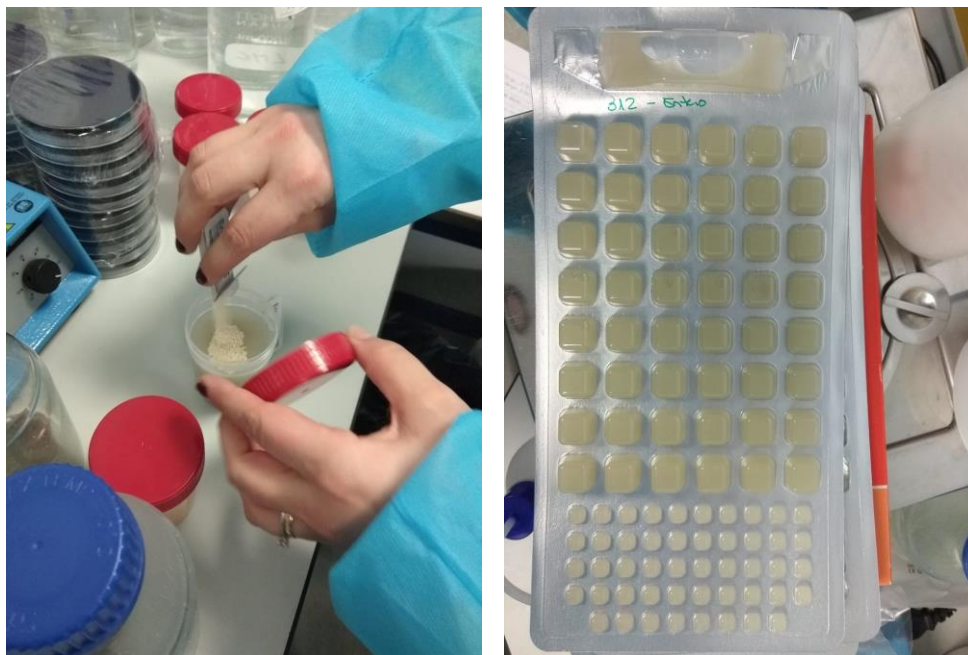


Figura 5.15 - Colocação do meio de cultura no copo e quantytray pronto para ir à estufa.

6. Discussão de Resultados

As amostras serão referidas como MS Total (Meco Sul Total), MN Total (Meco Norte Total), PM Total (Porto de Mós Total), MS <63 (Meco Sul <63 μm), MN <63 (Meco Norte <63 μm), PM <63 (Porto de Mós <63 μm)

6.1 Ensaios Tecnológicos

6.1.1 Limites de Consistência/Atterberg

Os resultados dos Limites de Consistência/Atterberg estão expressos na Tabela 6.1. Como se pode observar, nenhuma das amostras é altamente plástica, característica importante para pe-loterapia e que melhora muito a trabalhabilidade da amostra. Pode-se verificar que MN Total e MS Total têm uma fraca plasticidade sendo neste caso preferível trabalhar com a fração inferior a <63 μm . Nas amostras de Porto de Mós, apesar de se verificar uma plasticidade mais elevada na fração <63 μm , como seria de esperar, a plasticidade da PM Total aproxima-se mais do valor da fração <63 μm sendo ambas medianamente plásticas e neste caso faz sentido trabalhar com a fração total, facilitando o trabalho de separação granulométrica.

Em relação à classificação dos solos (Tabela 6.1), usou-se a classificação introduzida por G. Gilboy (1930), tornando-se conhecida como classificação M.I.T. e presente na especificação 196-1966.

Tabela 6.1 - Resultados dos limites.

Amostras	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)	Índice de Plasticidade	Classificação dos solos
MN Total	22	21	1	Siltes inorgânicos de baixa compressibilidade
MN <63	44	32	12	Siltes inorgânicos de mediana compressibilidade e siltes orgânicos
MS Total	21	19	2	Siltes inorgânicos de baixa compressibilidade
MS <63	41	27	14	Siltes inorgânicos de mediana compressibilidade e siltes orgânicos
PM Total	29	21	8	Siltes inorgânicos de baixa compressibilidade
PM <63	29	16	13	Argila inorgânica de baixa plasticidade

Em relação ao limite de liquidez, apenas os valores de MN <63 e MS <63 se encontram próximos do valor ótimo, que segundo (Rebelo, 2011), seria de 50%. Os gráficos efetuados do limite de liquidez podem ser consultados no anexo I.

6.1.2 Teor em matéria orgânica

Os resultados obtidos do teor em matéria orgânica calculados através da queima das amostras com água oxigenada estão expressos na Tabela 6.2. Pode-se observar que o teor é cerca de 1% em todas as amostras, o que leva a pensar que este método não será o mais fiável para cálculo desta propriedade. No capítulo 6.3.1 encontra-se este teor calculado e tem resultados mais fiáveis.

Tabela 6.2 - Valores calculados de teor em matéria orgânica através da queima com água oxigenada.

Amostras	Teor (%)
Meco Sul	1
Meco Norte	1
Porto de Mós	0.96

6.1.3 Expansibilidade

Os resultados obtidos para a expansibilidade estão expressos na Tabela 6.3.

As amostras da Praia do Meco <63 μm têm maior expansibilidade que as amostras de Porto de Mós. Isso pode dever-se ao facto de as amostras de Porto de Mós serem bastante mais carbonatadas e a calcite, que é muito pouco expansiva, influencia a expansibilidade das amostras.

Segundo (Rebelo, 2011), para utilização em peloterapia, os valores deveriam ser no mínimo 20%, só se verificando isso com as frações <63 do Meco. Segundo Terroso (2005) há centros termais, como é o caso do centro termal de Vale dos Cucos, a utilizar amostras com expansibilidade pouco superior a 10 e nesse caso todas as amostras se encontram dentro dos parâmetros.

Os cálculos dos valores de expansibilidade foram realizados a partir das curvas de expansibilidade. (Anexo II)

Tabela 6.3 - Expansibilidade das amostras.

Amostras	Expansibilidade (%)
PM Total	12
MN Total	13
MS Total	12
PM <63	14
MN <63	34
MS <63	38

6.2 Análise Textural

6.2.1 Análise granulométrica

Na Figura 6.1 podem observar-se as curvas granulométricas das amostras em estudo. As curvas de MS e MN são idênticas, o que seria expectável por terem sido recolhidas na mesma área, apesar de em locais diferentes. A curva de PM é bastante diferente das curvas do Meco e isso acontece porque a fração fina de Porto de Mós é superior à das amostras do Meco.

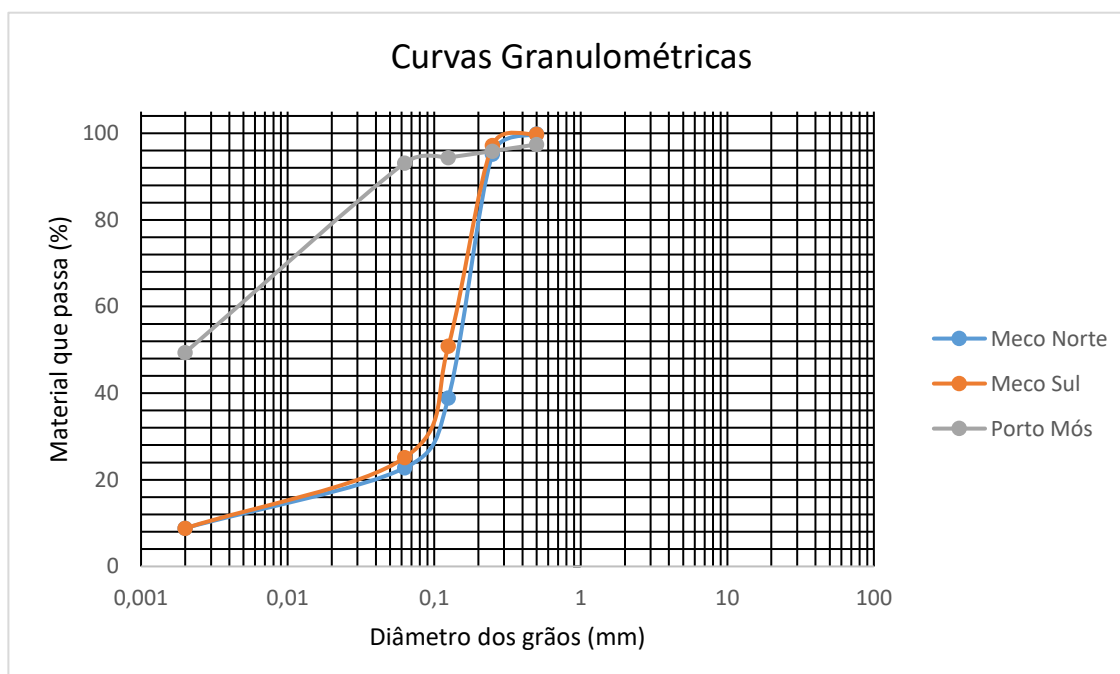


Figura 6.1 - Curvas granulométricas das amostras.

De acordo com o triângulo de classificação textural dos solos proposta pela especificação LNEC E 219 (in Galhano, 1999) as amostras do Meco são amostras franco-arenosas e a amostra de Porto de Mós é argilo-siltosa, seria previsível esta classificação das amostras tendo em conta a sua análise granulométrica. (Figura 6.2)

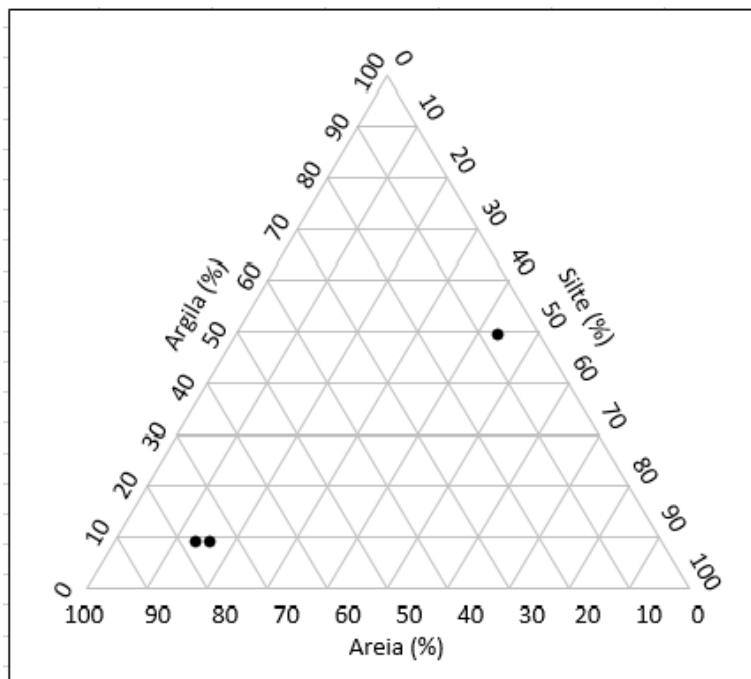


Figura 6.2 - Triângulo textural das amostras em estudo. (adaptado de Galhano,1999)

Os resultados do Sedigraph vieram confirmar os resultados obtidos com a granulometria por sedimentação em que era visível que a amostra de Porto de Mós tenha uma fração bastante mais fina em relação às amostras do Meco. A amostra de Porto de Mós tem uma fração abaixo das 2 μ m (fração argilosa) cerca de 7 vezes superior a ambas as amostras do Meco, ou seja, a fração argilosa é bastante superior em PM, sendo que as amostras utilizadas em peloterapia têm por norma valores elevados de fração argilosa. (Tabela 6.4)

Tabela 6.4 - Resultados da análise granulométrica obtidos através do Sedigraph.

Tamanho partículas (μ m)	Volume retido (%)		
	MS	MN	PM
0,01	0	0	0
1	0,85	0,77	5,8
2	11,49	10,97	32,32
5	18,09	18,23	28,13
10	15,24	14,9	12,28
15	12,65	12,24	6,53
20	17,98	17,67	6,79
30	10,55	10,24	3,48
40	9,88	9,78	3,53
63	3,27	5,2	1,14

6.2.2 Superfície Específica (BET)

Os resultados obtidos através do método BET encontram-se expressos na Tabela 6.5.

Para que as amostras sejam apropriadas para utilização em peloterapia o valor da superfície específica deve ser no mínimo 10 m²/g (Rebelo, 2011). Verifica-se que as amostras MS Total e MN Total não cumprem o valor mínimo. Ambas as frações de PM são válidas, apresentando valores idênticos, o que pode dever-se à amostra de Porto de Mós conter muita fração fina, ao contrário das frações do Meco, como se pode consultar em 6.2.1.

Tabela 6.5 - Valores de superfície específica (BET)

Amostras	Superfície específica (m²/g)
MS Total	6,1197
MN total	6,2525
PM Total	19,3479
MS <63	22,2378
MN <63	24,8725
PM <63	19,7371

6.3 Análise Química

6.3.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

De acordo com farmacopeia Europeia e dos Estados Unidos da América, para que os solos amostrados não ponham em perigo a saúde humana ao serem utilizadas, é necessário que cumpram certos parâmetros de concentração de elementos químicos, estando tabelados (tabela 6.6) os valores limite aceitáveis para os elementos químicos mais relevantes.

Recorda-se que os elementos químicos mais importantes em termos de nocividade são: As, Pb, Cd, Hg, Sb, Mo, Se, Co, Ag, Au, Tl, Ba, Cr, Cu e Ni. Neste ensaio não foi possível determinar os valores de Hg e Au.

Nas tabelas 6.7 e 6.8 apresentam-se os resultados desta análise. Elementos como Sb, Ag, Cd não foram detetados em nenhuma das amostras, Tl foi detetado em apenas uma amostra (MS Total) e com valor acima do limite. Em relação ao Co, apenas em MS Total e MN Total não foi detetado sendo que nas outras amostras encontra-se em todas acima do limite aceitável, apesar de ser em PM que esse valor é mais elevado, sendo 4 vezes superior ao máximo aceitável.

Os restantes elementos químicos referidos encontram-se todos dentro dos limites considerados aceitáveis para utilização humana.

Os valores de LOI (Lost on ignition) confirmam os valores calculados pela perda ao rubro no ponto 6.3.6.

Tabela 6.6 - Limite aceitável de vários elementos químicos para utilização na saúde humana.

Elementos químicos	Limite aceitável (ppm)
As	≤8
Pb	≤50
Cd	3
Hg	1
Sb	5
Mo	18
Se	17
Co	5
Ag	17
Au	13
Tl	0.8
Ba	1300
Cr	1100
Cu	130
Ni	60

Tabela 6.7 – Análise química de elementos maiores (FRX).

Amostras	F	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	Cl	K2O	CaO
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
MN <63	0,114	0,626	2,603	16,580	47,414	0,134	2,440	0,085	3,174	10,352
MS <63	0,092	0,754	2,657	14,849	45,543	0,119	1,745	0,075	2,849	12,934
PM <63	0,192	0,240	2,208	8,844	21,999	0,044	0,401	0,086	2,361	32,732
MN Total	0,104	0,972	1,954	14,298	57,505	0,190	1,335	0,036	4,009	10,382
MS Total	0,077	1,038	1,956	12,985	54,934	0,189	1,227	0,040	3,692	13,270
PM Total	0,151	0,735	2,837	10,931	27,636	0,051	1,179	0,644	3,121	25,749
Amostras	TiO2	MnO	Fe2O3	Sr	Ba	Rb	Zr	Ce	LOI	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
MN <63	0,878	0,031	5,375	0,038	0,024	0,018	0,101	0,030	9,940	
MS <63	0,875	0,028	4,520	0,041	0,023	0,015	0,092	0,026	12,720	
PM <63	0,410	0,043	3,078	0,046	0,015	Tmen	Tmen	Tmen	27,230	
MN Total	0,785	0,021	2,781	0,027	0,038	0,022	0,052	Tmen	5,430	
MS Total	0,823	0,019	2,462	0,033	0,037	0,020	0,057	Tmen	7,110	
PM Total	0,609	0,053	4,666	0,041	0,021	0,014	Tmen	Tmen	21,480	

Tmen- Ver Tabela Elementos menores

Tabela 6.8 - Análise química de elementos menores (FRX).

Amostras	V	Cr	Zn	Nd	La	Th	Cu	Y	Ni	Pb	Ga	Cs	Sc	Br
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
MN <63	67,9	63,8	66,5	48,1	43,4	44,3	14,5	33,2	20,4	21,9	17,9	13,4	11,0	10,9
MS <63	58,8	57,5	60,8	55,6	43,0	44,0	10,2	33,5	18,2	20,9	16,3	8,3	11,9	10,4
PM <63	66,3	49,4	24,3	25,0	16,8	7,9	22,4	9,2	17,7	9,9	8,9	9,9	22,2	4,3
MNTotal	32,6	64,6	27,6	24,8	24,1	18,1	8,4	14,8	8,2	23,9	11,3	13,3	6,5	2,3
MS Total	27,2	41,6	25,3	29,3	24,3	22,4	10,9	18,5	6,9	23,6	10,1	11,3	5,0	2,2
PM Total	84,4	63,0	33,8	22,0	19,0	9,0	31,3	9,8	26,1	15,0	13,7	11,4	18,4	23,0
Amostras	Nb	Mo	U	Zr	Rb	Ce	Co	Sm	Sn	Hf	W	Tl	As	Se
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
MN <63	15,2	3,4	9,7	Tmai	Tmai	Tmai	9,3	9,1	8,4	10,8	16,6	ND	7,7	0,9
MS <63	13,7	3,3	9,6	Tmai	Tmai	Tmai	5,6	12,2	7,9	10,6	7,8	ND	5,7	ND
PM <63	6,4	3,4	4,3	53,0	86,3	41,5	8,7	6,5	ND	ND	ND	ND	ND	4,3
MNTotal	9,1	1,6	4,2	Tmai	Tmai	55,5	ND	ND	7,5	ND	5,1	ND	4,3	ND
MS Total	9,8	1,8	4,5	Tmai	Tmai	58,4	ND	ND	4,9	ND	5,6	3,0	6,2	ND
PM Total	8,8	5,3	2,9	77,0	Tmai	44,0	20,2	ND	4,0	ND	3,9	ND	4,9	7,1

Tmai – Ver Tabela de elementos maiores

ND- Não detetado

6.3.2 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado (ICP)

Este ensaio foi realizado devido à necessidade de descobrir se as amostras continham Au e Hg, elementos químicos que não foram estudados por FRX e que são importantes por terem valores aceitáveis reduzidos como se pode verificar na Tabela 6.6. A análise ao Au foi realizada com valores de deteção de 0,13ppm e não foi detetado em nenhuma das amostras, portanto encontra-se dentro dos valores tabelados.

Em relação ao Hg, não foi possível analisar este elemento devido à sua elevada volatilidade e, depois de várias tentativas de métodos de digestão, verificou-se que o Hg não era detetado, não se sabendo se não foi detetado por realmente não estar presente nas amostras ou por ser um elemento volátil e ter escapado durante a digestão da amostra.

6.3.3 Capacidade de Troca Catiónica

Segundo Rebelo (2011), em termos de capacidade de troca catiónica, as amostras para utilização em peloterapia devem ter valores mínimos de 10 meq/100g, o que se verifica nas amostras do Meco, exceto MS Total que se encontra ligeiramente abaixo. Nenhuma das frações de PM atinge o valor mínimo (Tabela 6.9)

As diferenças entre PM e o Meco pode dever-se ao facto de terem mineralização diferente e os minerais, como é o caso da calcite, mais abundante na amostra de PM, ter uma capacidade de troca iónica mais baixa.

Tabela 6.9 - Capacidade Troca Catiónica

Amostras	Capacidade Troca Catiónica (meq/100g)
PM Total	8,5
Meco Norte Total	10,3
Meco Sul Total	8,9
PM <63	9,3
Meco Norte <63	17,9
Meco Sul <63	16

6.3.4 Determinação dos Catiões de troca

Os resultados da determinação dos catiões de troca foram obtidos através da absorção atômica. Os catiões detetados são aqueles que poderão ser trocados entre o corpo humano e a argila

durante a sua aplicação. A contém os valores que resultaram da utilização da amostra filtrada para utilização na troca catiónica enquanto a Tabela 6.11 contém os resultados da amostra filtrada apenas com utilização de água destilada.

Como se pode observar, os resultados são diferentes, sendo que na amostra que resulta da filtragem com água destilada os valores são bastante inferiores no Mg, Na e no Ca, exceção feita a PM Total, onde o valor de Ca é ligeiramente superior. O Fe e o Al são praticamente inexistentes seja qual for a solução. O Si é bastante reduzido na solução da amostra filtrada com álcool. O K varia consoante a amostra, PM tem valores superiores de K no filtrado com álcool, enquanto nas restantes amostras os valores são superiores quando as amostras foram filtradas com água, não tendo a diferença nos valores apresentados especial relevância.

Tabela 6.10 - Resultados da absorção atómica com o filtrado das amostras com álcool.

	K	Na	Fe	Si	Al	Ca	Mg
Amostras	(mg/L)						
PM Total	23,36	5,599	n.d	<0,5	<0,5	107,4	16,27
PM <63	18,92	5,332	<0,5	1,064	<1	89,15	35,67
MS Total	3,48	4,712	<0,5	<1	<1	80,42	13,24
MS <63	21,27	5,396	<0,5	<1	<1	104,8	28,72
MN Total	4,724	4,651	<0,5	<1	<0,5	107,5	19,61
MN <63	13,42	5,237	<0,5	<0,5	1,056	98,05	17,66

Tabela 6.11 - Resultados da absorção atômica com o filtrado da amostra com água.

	K	Na	Fe	Si	Al	Ca	Mg
Amostras	(mg/L)						
PM Total	14,68	3,567	n.d	1,913	<1	145,34	2,743
PM <63	8,441	2,362	n.d	2,92	<1	34,46	2,718
MS Total	8,3	2,733	n.d	3,217	<1	41,16	2,701
MS <63	22,14	2,632	n.d	5,902	<1	86,58	2,761
MN Total	9,308	2,861	n.d	3,505	<1	38,22	2,714
MN <63	29	2,53	n.d	6,618	<1	68,9	2,765

6.3.5 pH

Os valores de pH das diferentes amostras, tal como observadas na tabela 6.12, são relativamente próximos e variam entre 7,99 e 8,29, ou seja, pH's básicos.

De notar que enquanto nas amostras do Meco o pH é ligeiramente superior na fração total, na amostra de PM passa-se o contrário.

O pH da pele é ligeiramente ácido para proteger contra bactérias e outros microorganismos, no entanto, pessoas com doenças de pele tendem a apresentar pH's mais baixos sendo por isso aceitável os valores de pH das amostras. São várias as termas a apresentar pH's básicos, como por exemplo as termas das Caldas da Saúde e de São Jorge (Gomes & Silva, 2006).

Tabela 6.12 - Resultados do pH

Amostras	pH
PM <63	8,03
PM Total	7,99
MS <63	8,21
MS Total	8,29
MN <63	8,04
MN Total	8,22

6.3.6 Perda ao Rubro

Os resultados da perda ao rubro estão expressos na Tabela 6.13.

Nas frações finas a perda ao rubro é mais elevada, principalmente, nas amostras do Meco em que se verifica que é quase o dobro. Nas amostras de PM apesar de terem valores ligeiramente mais elevados, as frações têm uma diferença pouco significativa.

Os valores na zona de PM são bastante elevados e acima do normal o que se pode dever à zona geológica em que estão inseridos onde as argilas são intercalas com calcários.

Tabela 6.13 - Resultados da Perda ao Rubro

Amostras	Perda ao rubro (%)
MN Total	5,8
MN <63	12,8
MS Total	7,5
MS <63	14,4
PM Total	25,1
PM <63	29,1

6.4 Análise Mineralógica

6.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A análise semi-quantitativa dos difractógramas de Raios-X encontram-se expressos na Tabela 6.14.

Pode observar-se que as amostras de Porto de Mós contêm mais calcite do que quartzo, contrariamente às amostras do Meco em que o quartzo é o mineral mais abundante.

Os minerais quartzo, calcite e feldspatos são aqueles que surgem em maiores quantidades nas amostras do Meco, ao passo que nas amostras de Porto de Mós é a calcite e o quartzo, sem vestígios de feldspatos. A caulinite, hematite e a pirite encontram-se em quantidades pequenas nas amostras do Meco e são inexistentes nas amostras de PM. A mica não foi detetada em MN <63, e nas restantes amostras está presente em baixa quantidade. A dolomite foi detetada em todas as amostras com valores baixos.

Os difratogramas de Raios-X encontram-se no Anexo III.

Tabela 6.14 - Análise semi-quantitativa dos difractómetros de Raios-X das amostras em estudo.

	MN <63	MS <63	PM <63	MN Total	MS Total	PM Total
Minerais	%					
Quartzo	63	63	38	67	61	15
Calcite	11	11	54	5	5	81
Caulinite	5	1	0	1	1	0
Mica	0	6	1	3	2	1
Hematite	4	2	0	2	3	0
Pirite	4	2	0	2	3	0
Dolomite	1	4	6	2	3	2
Illite	2	1	1	3	4	1
Feldspatos	10	10	0	15	18	0

6.5 Análise Térmica

6.5.1 Calor específico (DSC) e Análise térmica gravimétrica (ATG)

Os resultados dos cálculos para encontrar o calor específico são apresentados nas Tabela 6.15, Tabela 6.16 e Tabela 6.17.

Segundo Rebelo (2011) os valores devem exceder os 0,5 cal/g °C e quanto mais elevados, melhores para o fim pretendido.

Todas as amostras apresentam valores bastante superiores ao valor mínimo, sendo o MN aquele que apresenta o valor mais elevado, o MS e PM apresentam valores praticamente iguais.

Tabela 6.15 - Calor específico de MN.

Temperatura (°C)	Calor específico (cal/g °C)
300	0,94
360	1.13
400	1.01
Média = 1,03 cal/g °C	

Tabela 6.16 - Calor específico de MS.

Temperatura (°C)	Calor específico (cal/g °C)
320	0,78
360	0,76
400	0,90
Média = 0,81 cal/g °C	

Tabela 6.17 - Calor específico de PM.

Temperatura (°C)	Calor específico (cal/g °C)
320	0,77
360	0,77
400	0,87
Média = 0,80 cal/g °C	

Em relação à análise térmica gravimétrica foi possível observar que a amostra MN é aquela que tem maior perda de massa, havendo perda de massa em duas fases, uma primeira a cerca de 220°C e uma segunda por volta dos 550°C, tendo uma perda total de massa de 5,37%. Na amostra MS apenas ocorre perda de massa por uma vez, por volta dos 550°C, perdendo 4,23% da sua massa. Na amostra de PM é onde ocorre menos perda de massa, ocorrendo também em duas fases, uma por volta dos 280°C e outra por volta dos 550°C, com uma perda de massa total de 3,36%. Todas estas perdas de massa ocorrem por decomposição ou oxidação da amostra, tal como já foi dito no sub-capítulo 5.5.2.

6.5.2 Tempos de arrefecimento

Tal como foi dito no sub-capítulo 5.5.1, o tratamento com pelóides dura entre 20 a 30 minutos e o tratamento realiza-se enquanto a amostra arrefece dos 50°C aos 30°C.

Como é possível observar na Figura 6.3, todas as frações <63 (MS <63, MN<63 e PM <63) têm como tempo de arrefecimento valores dentro do intervalo 20-30 minutos o que as torna ideais para utilização em peloterapia.

Todas as amostras totais (MS Total, MN Total e PM Total) têm tempos de arrefecimento inferiores aos 20 minutos necessários, estando no entanto, muito perto desse valor.

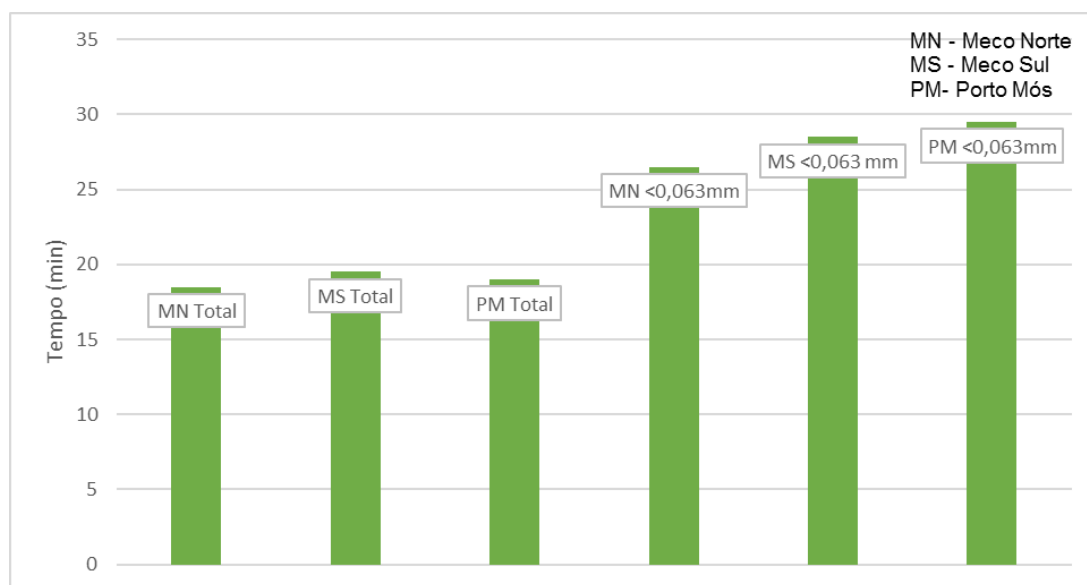


Figura 6.3 - Tempos de arrefecimento das amostras

Foram também realizadas curvas com os tempos de arrefecimento, podendo ser consultadas no Anexo IV.

6.6 Análise microbacteriológica

Os resultados da análise bacteriológica, assim como os valores máximos admissível para bactérias e fungos, podem observar-se nas Figura 6.4, Figura 6.5 e 6.6.

Da análise microbacteriológica foi possível verificar que todas as amostras têm valores admissíveis no que diz respeito à determinação de bactérias, e que os resultados foram negativos em relação aos fungos exceto nos fungos filamentosos (Figura 6.7). No entanto, apenas a amostra de Porto de Mós tem valores para os fungos filamentosos acima do valor máximo admissível. É recomendada a esterilização deste material antes de ser utilizada como matéria prima para produtos de consumo humano (inclusive aplicação tópica), devido ao potencial perigo dos fungos.

A contaminação da amostra por estes fungos poderá dever-se ao armazenamento, tornando-se necessário efetuar estudos microbacteriológicos às amostras assim que colhidas para confirmação. Esta contaminação pode dever-se, também, à atmosfera salina a que as amostras estão

sujeitas, uma vez que em maré cheia a água entra em contacto com as amostras. As amostras do Meco, estão mais longe da água e existe mais escorrência de água doce pela arriba abaixo não estando por isso tão expostas à atmosfera salina.

Parâmetro, Método	Resultados	Unidades	VMR** - VMA**
Deteção e contagem de Fungos Filamentosos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	24	ufc/g	— 560/g
Deteção e contagem de Fungos leveduriformes, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 60/g
Deteção e contagem de <i>Candida albicans</i> , MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— —
Deteção e contagem de Dermatófitos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 15/g
Bactérias coliformes, DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	5/g 100/g
<i>Escherichia coli</i> , DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g
Enterococos intestinais, ASTM D6503-14 - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g

NMP - Número Mais Provável

MI - Método Interno

VMA - Valor máximo admissível

IG - Incorporação em gelose

VMR - Valor máximo recomendado

ASTM - American Society for Testing and Materials

Os parâmetros medidos no local de colheita (Temperatura, pH e Cloro), quando colhidos por técnicos exteriores ao INSA, não estão incluídos no âmbito da acreditação.

A apreciação de resultados ou opiniões/observações, deste relatório de ensaio, não estão incluídas no âmbito da acreditação.

Figura 6.4 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra do MS Total

Parâmetro, Método	Resultados	Unidades	VMR** - VMA**
Deteção e contagem de Fungos Filamentosos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	402	ufc/g	— 560/g
Deteção e contagem de Fungos leveduriformes, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 60/g
Deteção e contagem de <i>Candida albicans</i> , MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— —
Deteção e contagem de Dermatófitos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 15/g
Bactérias coliformes, DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	5/g 100/g
<i>Escherichia coli</i> , DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g
Enterococos intestinais, ASTM D6503-14 - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g

NMP - Número Mais Provável

MI - Método Interno

VMA - Valor máximo admissível

IG - Incorporação em gelose

VMR - Valor máximo recomendado

ASTM - American Society for Testing and Materials

Os parâmetros medidos no local de colheita (Temperatura, pH e Cloro), quando colhidos por técnicos exteriores ao INSA, não estão incluídos no âmbito da acreditação.

A apreciação de resultados ou opiniões/observações, deste relatório de ensaio, não estão incluídas no âmbito da acreditação.

Figura 6.5 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra MN Total

Parâmetro, Método	Resultados	Unidades	VMR** - VMA**
Deteção e contagem de Fungos Filamentosos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	1,1x10 ⁴	ufc/g	— 560/g
Deteção e contagem de Fungos leveduriformes, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 60/g
Deteção e contagem de <i>Candida albicans</i> , MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— —
Deteção e contagem de Dermatófitos, MI DSA ASMI PE31_02 L*	0	ufc/g	— 15/g
Bactérias coliformes, DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	5/g 100/g
<i>Escherichia coli</i> , DSA ASMI-PE13_06L - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g
Enterococos intestinais, ASTM D6503-14 - NMP	<1	NMP/g	1/g 20/g

NMP - Número Mais Provável

MI - Método Interno

VMA - Valor máximo admissível

IG - Incorporação em gelose

VMR - Valor máximo recomendado

ASTM - American Society for Testing and Materials

Os parâmetros medidos no local de colheita (Temperatura, pH e Cloro), quando colhidos por técnicos exteriores ao INSA, não estão incluídos no âmbito da acreditação.

A apreciação de resultados ou opiniões/observações, deste relatório de ensaio, não estão incluídas no âmbito da acreditação.

Figura 6.6 - Resultados da análise microbacteriológica da amostra PM Total.

Até hoje não foi mostrada nenhuma correlação entre a saúde e estes fungos presentes em lamas/areias (Brandão *et al.*, 2002) mas é esperado que o público exposto a lamas/areias contaminadas com estes fungos esteja exposto a um maior risco de contaminação através de contacto direto com a sua pele e membranas mucosas ou inalando esporos (Sabino *et al.*, 2011).

Os resultados dos fungos estão em unidades formadoras de colónias (partículas microbiológicas ativas e capazes de se reproduzir), por cada grama de material.

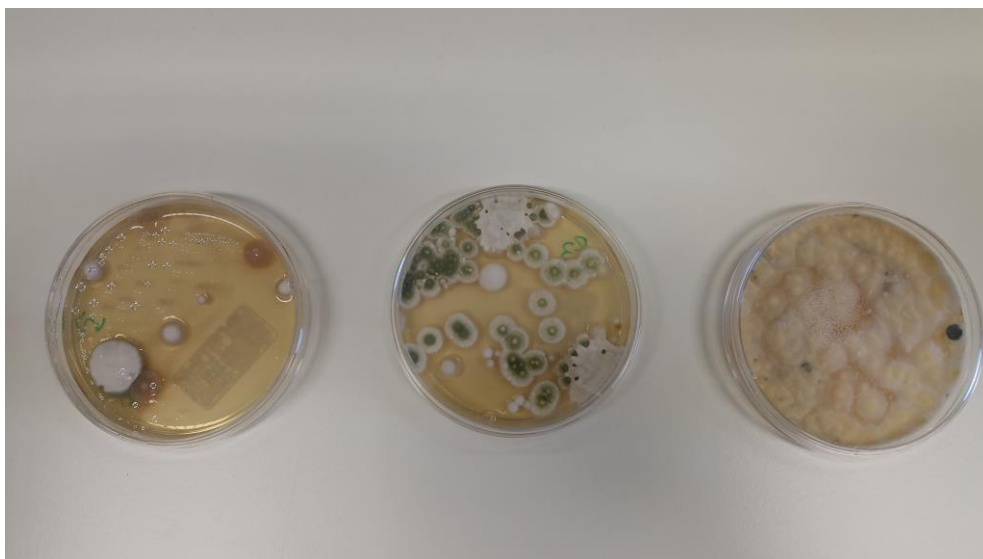


Figura 6.7 - Da esquerda para a direita os fungos filamentosos das amostras MS Total, MN Total e PM Total.

7. Considerações Finais e desenvolvimento de trabalhos futuros

A presente dissertação tinha como objetivo principal estudar as argilas da Praia do Meco e da Praia de Porto de Mós e averiguar se constituíam, ou não, um risco para a saúde de quem as aplica e se se confirmam as características adequadas para a utilização em peloterapia.

Em relação aos ensaios tecnológicos, as amostras não apresentam os valores ótimos para aplicação em peloterapia, no entanto, e principalmente nas frações finas, todas as amostras são adequadas para o fim pretendido.

Em relação à análise textural, com principal destaque para a superfície específica, uma vez que se trata de uma característica bastante importante na peloterapia por estar relacionada com a quantidade de fração fina da amostra, há várias amostras com um valor bom para o fim pretendido, nomeadamente, todas as frações <63 e ainda a PM Total. As amostras totais do Meco não são adequadas para a peloterapia.

Na análise química foram realizados diversos ensaios, sendo todos eles complementares uns aos outros, no entanto torna-se importante referir que elementos perigosos como é o caso dos As, Pb, Cd e Sb, ou não foram detetados ou estão presentes em baixas concentrações em todas as amostras. Os valores de pH de todas as amostras rondam 8, ou seja, um pH tendencialmente básico, não sendo, portanto, à partida um risco para a saúde de quem aplica aquelas lamas.

Apesar das amostras apresentarem valores elevados de Si, é importante referir que, através da determinação dos catiões de troca, se observou que este elemento tem valores baixos de troca, sendo o Ca, o K e o Mg, que apresentam valores mais elevados de troca. Estes valores são importantes porque fornecem a informação de quais os catiões são trocados com a pele, ou seja, mesmo que determinado elemento esteja presente em elevadas quantidades, este poderá na aplicação em peloterapia ser pouco relevante, pois não é transmitido para a pele da pessoa.

Os valores da Perda ao Rubro na zona de Porto de Mós são bastante elevados e acima do normal, o que se pode dever à zona geológica em que estão inseridos, onde as argilas são intercalas com calcários.

Em relação à mineralogia, foi realizada uma análise semi-quantitativa dos difratogramas de Raios-X. Os minerais quartzo, calcite e feldspatos são aqueles que surgem em maiores quantidades nas amostras do Meco, ao passo que nas amostras de Porto de Mós é o quartzo e a calcite, sem vestígios de feldspatos. A caulinite, hematite e a pirite encontram-se em quantidades pequenas nas amostras do Meco e são inexistentes nas amostras de PM. A mica não foi detetada em MN <63, e nas restantes amostras está presente em baixa quantidade. A dolomite foi detetada em todas as amostras com valores baixos.

A análise térmica é uma análise muito importante para fins de peloterapia. Foram realizados dois ensaios, o calor específico através do DSC, a ATG e ainda os tempos de arrefecimento.

Em relação ao calor específico (DSC) os resultados obtidos foram favoráveis, encontrando-se acima dos valores mínimos necessários para a utilização em peloterapia. Em relação à ATG, é na amostra MN que se verifica maior perda de massa e na amostra PM que ocorre menor perda de massa. A amostra MS, ao contrário das amostras MN e PM que perdem massa por duas vezes, perde massa em apenas uma ocasião. Estas perdas de massa ocorrem devido à decomposição ou oxidação das amostras.

Em relação aos tempos de arrefecimento, é necessário que sejam superiores a 20 minutos por ser o tempo mínimo de duração de um tratamento de peloterapia. Todas as frações <63 (MS <63, MN <63 e PM <63) têm como tempo de arrefecimento valores entre 20-30 minutos o que as torna ideais para utilização em peloterapia. Por seu lado todas as amostras totais (MS Total, MN Total e PM Total) têm tempos de arrefecimento inferiores aos 20 minutos necessários, no entanto, estão muito perto desse valor.

Em relação à análise microbacteriológica, em nenhuma das amostras foram detetadas bactérias e os fungos foram detetados dentro dos valores limite, exceto na amostra PM, em que os fungos se encontram acima desse valor, isso pode dever-se, no entanto, ao armazenamento prolongado da amostra.

Na tabela 7.1 apresenta-se um resumo das características mais importantes das amostras para a peloterapia e a sua adequação para aplicação. Pode observar-se que as frações totais (MN Total, MS Total e PM Total) apesar de cumprirem alguns requisitos e até serem ótimas noutros, não apresentam qualidade suficiente para que possam ser utilizadas em peloterapia, no entanto, como não apresentam risco para a saúde humana poderão continuar a ser aplicadas pelas pessoas nas praias. Estes resultados vão de encontro ao esperado, de que as frações <63, que são as frações utilizadas em centros de peloterapia, são de melhores características em relação às frações totais das amostras.

As frações <63 apresentam bastante potencial para o fim pretendido, sendo que seriam necessários estudos mais aprofundados para que se possa iniciar a sua utilização. As frações totais podem continuar a ser utilizadas nas praias porque, apesar de não serem as mais adequadas à peloterapia, comprovou-se que não trazem efeitos nefastos para a sua saúde.

Tabela 7.1 - Quadro resumo das características mais importantes para a peloterapia e adequabilidade das amostras.

Amostras	SE	Exp	CE	IP	TA	FRX	CTC	AM
MN <63	★	★	★	✓	★	✓	★	—
MS <63	★	★	★	✓	★	✓	★	—
PM<63	★	✓	★	✓	★	✓	×	—
MN Total	×	✓	—	×	×	★	✓	★
MS Total	×	✓	—	×	×	✓	×	★
PM Total	★	✓	—	×	×	✓	×	✓

× - Inadequado ✓ - Adequado ★ - Bom — - Não realizado

SE – Superfície específica Exp- Expansibilidade CE – Calor específico IP – Índice de Plasticidade

TA – Tempos de arrefecimento FRX – Fluorescência de raio-x

CTC – Capacidade troca catiónica AM- Análise microbacteriológica

Sendo este trabalho uma primeira abordagem à caracterização destas amostras para aplicação em peloterapia, são propostos alguns trabalhos futuros, nomeadamente:

- Realizar o ensaio de Abrasão e Índice de Abrasividade porque, apesar de não ser muito importante quando os tratamentos são realizados através de cataplasmas, como é o caso da peloterapia, é importante na aplicação direta das lamas na pele;
- Verificar por outro método que não o tentado neste trabalho, se o Hg se encontra ou não presente nas amostras, pois a presença deste elemento em quantidades acima do limite aceitável poderia inviabilizar a aplicação;
- Colher novas amostras para repetir a análise microbacteriológica até 24h depois das amostras colhidas, não havendo armazenamento das amostras, de forma a verificar se os valores dos fungos e bactérias se alteram;
- Realizar análises de forma a descobrir se as amostras têm propriedades bactericidas ou bacteriosestática.

Referências Bibliográficas

- Andrade, A.I.A. (1990). Aspectos práticos da determinação quantitativa dos elementos maiores em rochas, por espectrometria de fluorescência de raios X. *Geociências. Revista da Universidade de Aveiro*, 5 (2): 91 – 118 pp.
- Armijo, F., Maraver, F., Pozo, M., Carretero, M. I., Armijo, O., Fernandez-Toran, M. angel, Corvillo, I. (2016). Thermal behaviour of clays and clay-water mixtures for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 126, 50–56 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.020>
- Bettero, A., Marcazzan, M., & Semenzato, M. (1999). Rheologic and tensiometric features of clay minerals for termal and cosmetic purposes: Proposal of protocol for their characterization. *Mineralogical et Petrographica Acta.*, 277–286 pp.
- Boubée, M. N. (n.d.). La géologie dans ses rapports avec la médecine et l'hygiène publique. França. 22, [6] p.
- Brandão, J., Wergikosky, B., Rosado, C., Noronha, G., Verissimo, C., Falcão, M., Rebelo, H. (2002). *Qualidade Microbiológica de Areias de Praias Litorais*, 132 p.
- Bunnel, J., Finkelman, R. B., Centeno, J. A., & Selinus, O. (2007). Medical Geology: a globally emerging discipline. *Geologica Acta: An International Earth Science Journal*, (5(3)), 273–281 pp.
- Caputo, H.P. (1974). *Mecânica dos solos e suas aplicações* 3.ed. Rio de Janeiro, Livro técnico. V.1, 62 p.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., & Tamanini, M. (2000). The bentonites in pelotherapy: Chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Applied Clay Science*, 16(1–2), 117–124 pp. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00049-6)
- Caridad, V., Ortiz de Zárate, J. M., Khayet, M., & Legido, J. L. (2014). Thermal conductivity and density of clay pastes at various water contents for pelotherapy use. *Applied Clay Science*, vol 93–94, 23–27 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.013>
- Carretero, M. I., Pozo, M., Legido, J. L., Fernández-González, M. V, Delgado, R., Gómez, I., Maraver, F. (2014). Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science* 99 131 – 143 pp <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.022>
- Casás, L. M., Legido, J. L., Pozo, M., Mourelle, L., Plantier, F., & Bessires, D. (2011). Specific heat of mixtures of bentonitic clay with sea water or distilled water for their use in thermotherapy. *Thermochimica Acta* 524. 68 -73 pp <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.06.016>
- Centeno, J., Finkelman, R., & Selinus, O. (2014). Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health. *Geosciences* (Vol. 6). 258 p. <https://doi.org/10.3390/geosciences6010008>

- Costa, V. A. C. G. N. (2008). Critérios para a Identificação dos Ensaios e Equipamentos mais Utilizados na Indústria de Construção. Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa. 104 p.
- Fernandes, M. de M. (2012). Mecânica dos Solos - Conceitos e Princípios Fundamentais (3ª edição). 463 p.
- Ferrand, T., & Yvon, J. (1991). Thermal properties of clay pastes for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 6(1), 21–38 pp. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90008-W](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90008-W)
- Finkelman, R. B. (2006). Health benefits of geologic materials and geologic processes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 3(4), 338–342 pp. <https://doi.org/10.3390/ijerph2006030042>
- Finkelman, R. B., Skinner, H., Plumlee, G., & Bunnell, J. (2001). Medical Geology. *Geotimes* November, 20–23 pp.
- Galhano, A. C. G. A. (1999). Relações entre as Propriedades Geotécnicas, Mineralógicas e Geoquímicas das Argilas e Lodos da Região de Aveiro. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 271 p.
- Glavaš, N., Mourelle, M. L., Gómez, C. P., Legido, J. L., Rogan Šmuc, N., Dolenc, M., & Kovač, N. (2017). The mineralogical, geochemical, and thermophysical characterization of healing saline mud for use in pelotherapy. *Applied Clay Science*, 135, 119–128 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.013>
- Gomes, C., Carretero, M. I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., ... Delgado, R. (2013). Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*, 75–76, 28–38 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.008>
- Gomes, C. de S. F. (1988). Argilas, O que são e para que servem. Fundação Calouste Gulbenkian. 457 p.
- Gomes, C. de S. F. (2002). Argilas, Aplicações na Indústria. O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda. 338 p.
- Gomes, C. de S. F., & Silva, J. B. P. (1996). Estudo das propriedades físicas e químicas da areia de praia da ilha de Porto Santo, tendo em consideração o seu uso para fins terapêuticos. Universidade de Aveiro. 31 p.
- Gomes, C. de S. F., & Silva, J. B. P. (2006). Os Minerais e a Saúde Humana: Benefícios e Riscos. Multiponto. 158 p.
- Gomes, C. de S. F., & Silva, J. B. P. (2007). Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science* 36. 4 – 21 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.006>

- Gomes, C., & Silva, J. (2001). Beach sand and bentonite of Porto Santo Island: Potentialities for applications in Geomedicine. *O Liberal*. Câmara de Lobos, Madeira. 60p.
- Henriques, S. P. (2014). Ensaio de beneficiação de “Bentonite” de Avis (Portugal) para aplicação em geologia médica. Universidade de Aveiro. 112 p.
- IARC. (1987). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemical to Humans. Lyon, France. 29-57 pp.
- Komatina, M. M. (2001). Medical geology effects of geological environments on human health. 501 p.
- Mantovani, R. (1979). A Argila - Terra Curativa, para o tratamento de todas as doenças. (N. E. Natura, Ed.) (13ª). 94 p.
- Manuppella, G., Antunes, M. T., Ramalho, M. M., & Rey, J. (1999). Notícia explicativa da folha 38-B Setúbal. Lisboa. 54 p.
- Maraver, F. (2016). Pelóides. *Revista Factores de Risco* nº41, 39–46 pp.
- Maraver, F., Fernández-Torán, M. Á., Corvillo, I., Morer, C., Vázquez, I., Aguilera, L., & Armijo, F. (2015). Peloterapia, una revision. *Medicina Naturista*, 9(1), 38–46 pp.
- Miranda, I. (2009). Aproveitamento energético a partir de resíduos de biomassa: bagaço e palha de cana de açúcar. Universidade do Rio de Janeiro. 199 p.
- Quintela, A., Terroso, D., Costa, C., Sá, H., Nunes, J. C., & Rocha, F. (2015). Characterization and evaluation of hydrothermally influenced clayey sediments from Caldeiras da Ribeira Grande fumarolic field (Azores Archipelago, Portugal) used for aesthetic and pelotherapy purposes. *Environmental Earth Sciences*, 73(6), 2833–2842 pp. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3438-8>
- Rautureau, M., Gomes, C. de S. F., Liewig, N., & Katouzian-Safadi, M. (2017). *Clays and Health - Properties and Therapeutic Uses*. Springer. 207 p.
- Rebelo, M. da S. (2011). Aplicabilidade de georrecursos portugueses na área da hidrologia médica. Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro. 151 p.
- Reis, M.T. (2005). Argilas / lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 140 p.
- Rocha, R. B., Ramalho, M. M., Antunes, M. T., & Coelho, A. V. P. (1983). Notícia explicativa da folha 52-A, Portimão. Lisboa. 16 p.
- Sabino, R., Veríssimo, C., Cunha, M. A., Wergikoski, B., Ferreira, F. C., Rodrigues, R., Brandão, J. (2011). Pathogenic fungi: An unacknowledged risk at coastal resorts? New insights on microbiological sand quality in Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 62(7), 1506–1511 pp. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.04.008>

Sánchez, C., Parras, J., Carretero, I., & Barba, P. (2000). Aplicaciones terapéuticas de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real). *Sociedad Española de Arcillas*, 31–40 pp.

Sánchez, C., Parras, J., & Carretero, J. (2002). The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. *Applied Clay Science*, 457–463 pp.

Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P. (2005). *Essentials of Medical Geology*. 812 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5>

Selinus, O., Finkelman, R. B., & Centeno, J. A. (2010). *Medical Geology: a regional synthesis*. Springer. 409 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Silva, J. B. P. (2002). Areia da praia da ilha do Porto Santo: geologia, génese, dinâmica e propriedades medicinais. Universidade de Aveiro. 276 p.

Terroso, D. L. G. de F. (2005). Argilas / Lamas e Águas Termais das Furnas (Açores): Avaliação das Propriedades Físicas e Químicas relevantes para a utilização em Peloterapia. Tese de mestrado. Universidade de Aveiro. 161 p.

Velho, J. L., (1993) “Caracterização, beneficiação e avaliação de caulinos portugueses para a indústria do papel”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro. 364 p.

Veniale, F. (1999). Argille curative per fanghi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici. *Mineral. Petrogr. Acta*, 267–275 pp.

Veniale, F., Barberis, E., Carcangiu, G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., & Tessier, D. (2004). Formulation of muds for pelotherapy: Effects of “maturation” by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 25(3–4), 135–148 pp. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.10.002>

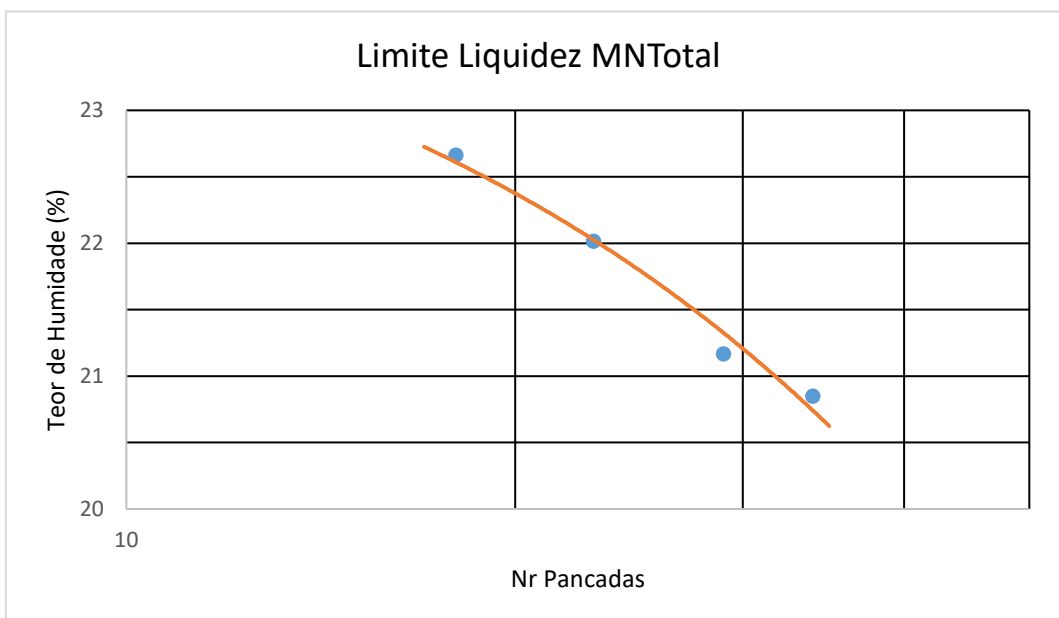
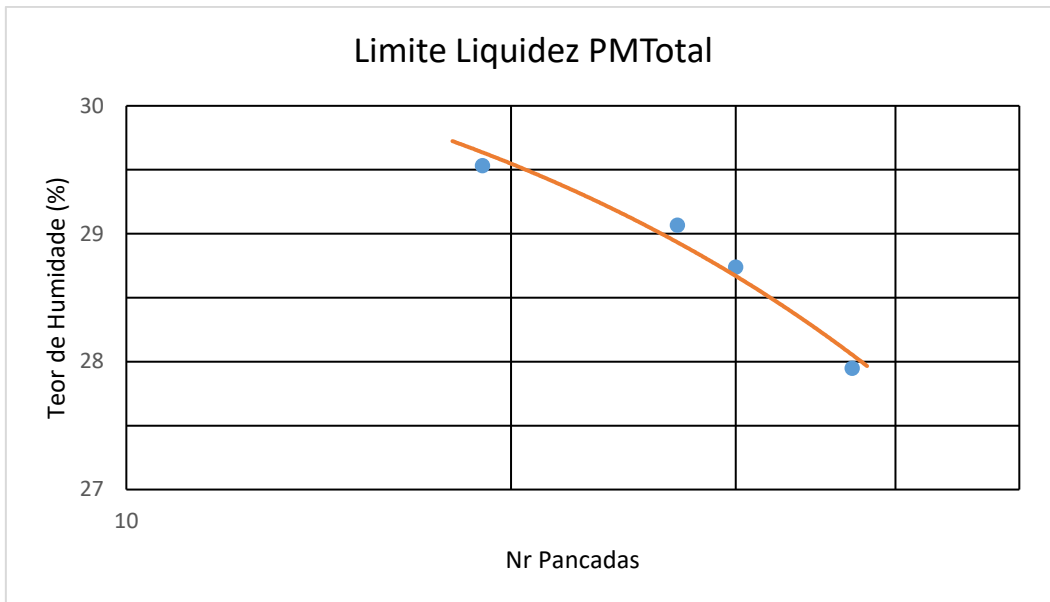
Yvon, J., & Ferrand, T. (1996). Preparation ex-situ de peloides. Propriétés thermiques, mécaniques et d’échange., 67–78 pp.

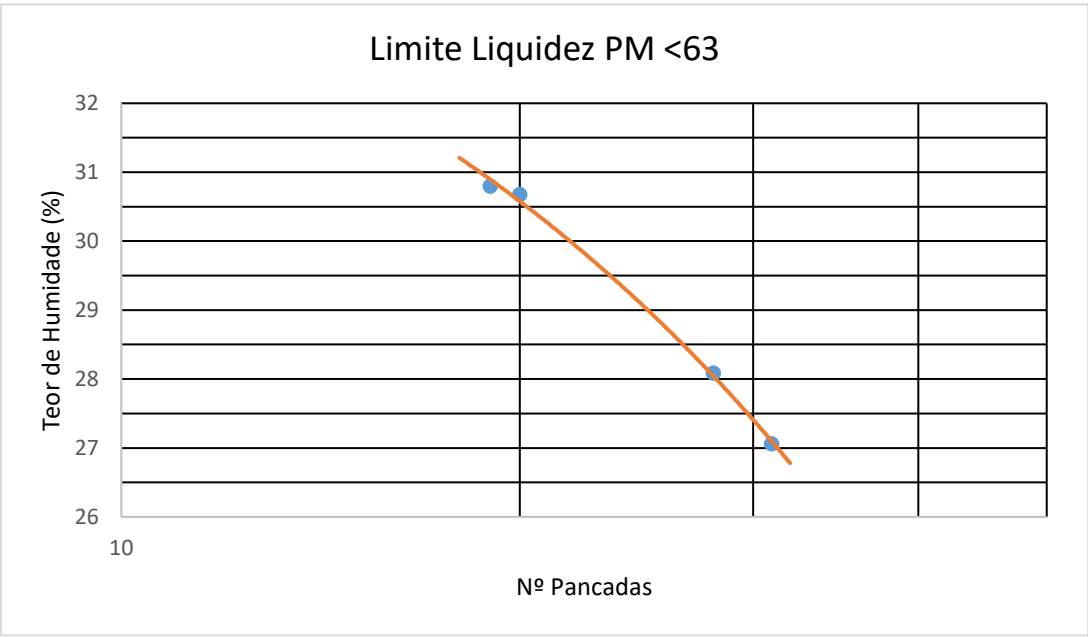
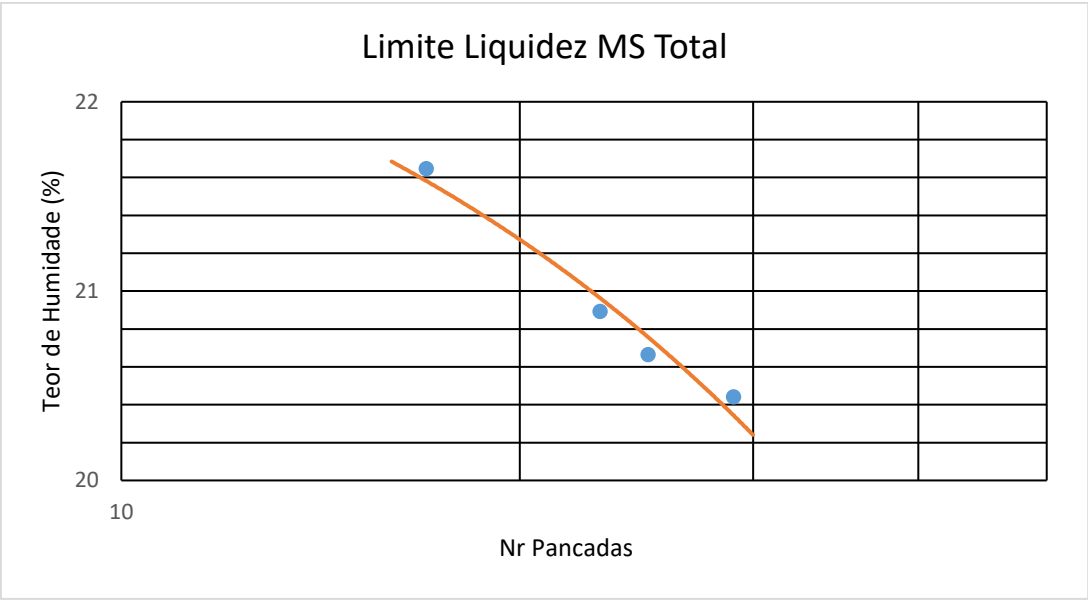
Webgrafia

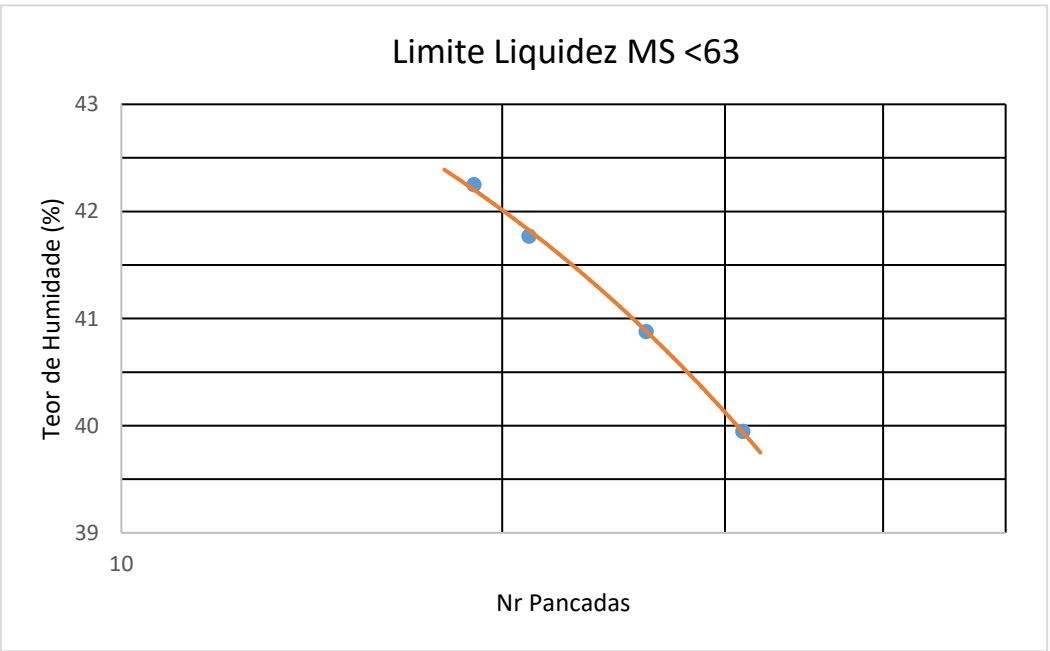
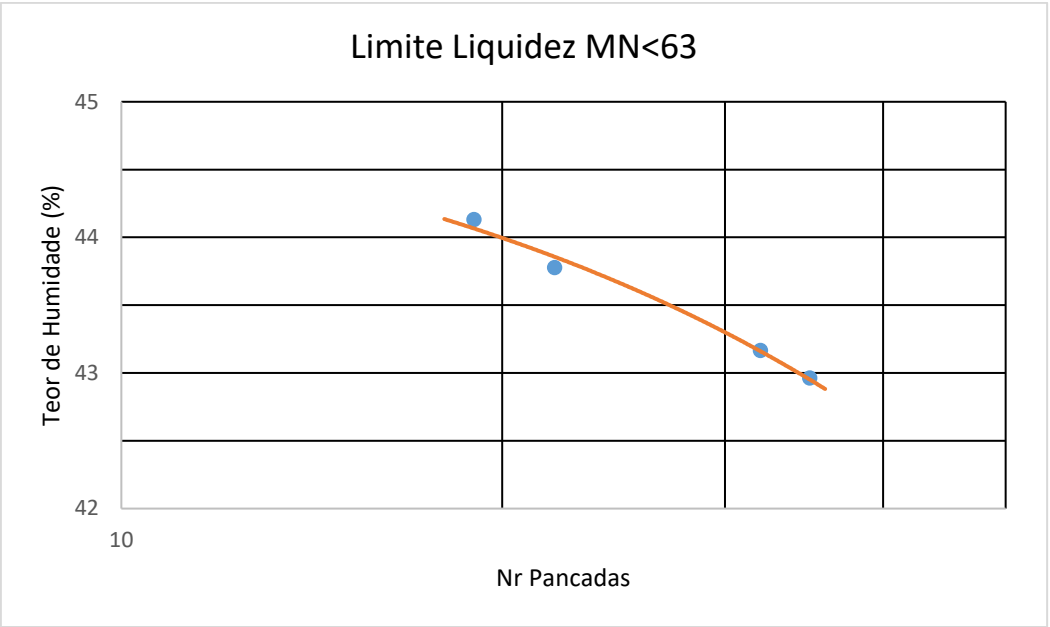
1 - <https://bunubenbugunogrendim.files.wordpress.com/2013/05/c59fekil-2-2-2enerji-dac49fc4b1lc4b1mlc4b1-x-ic59fc4b1nc4b1-floresans-teknik49fiedxrf.png>, consultado a 25 de Fevereiro de 2018.

Anexos

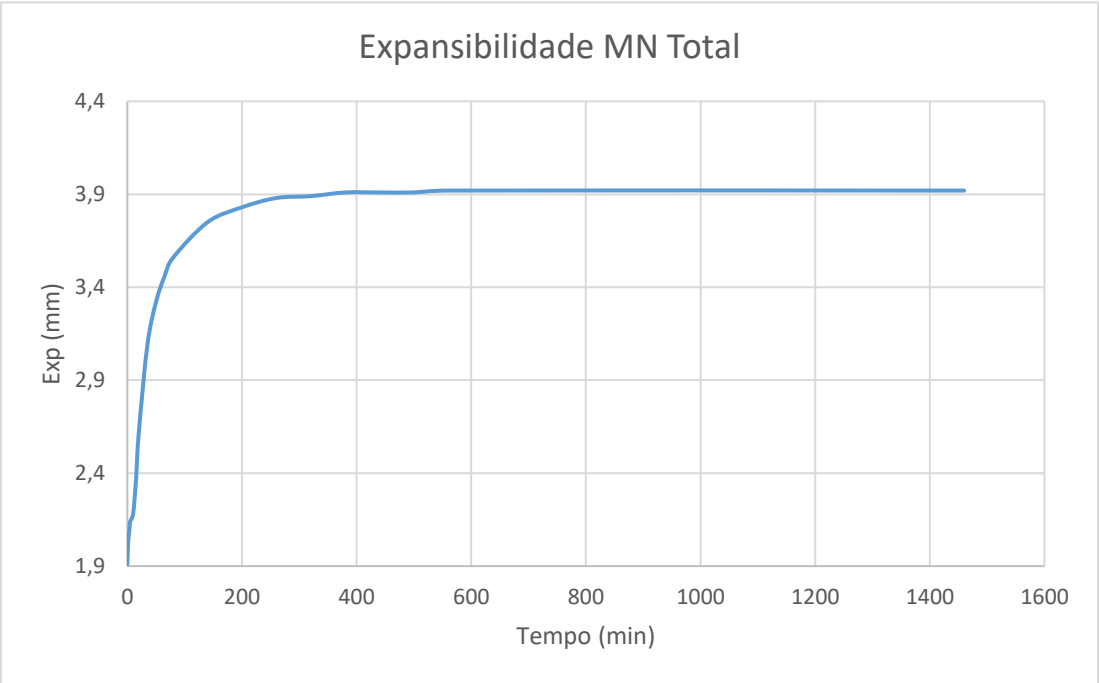
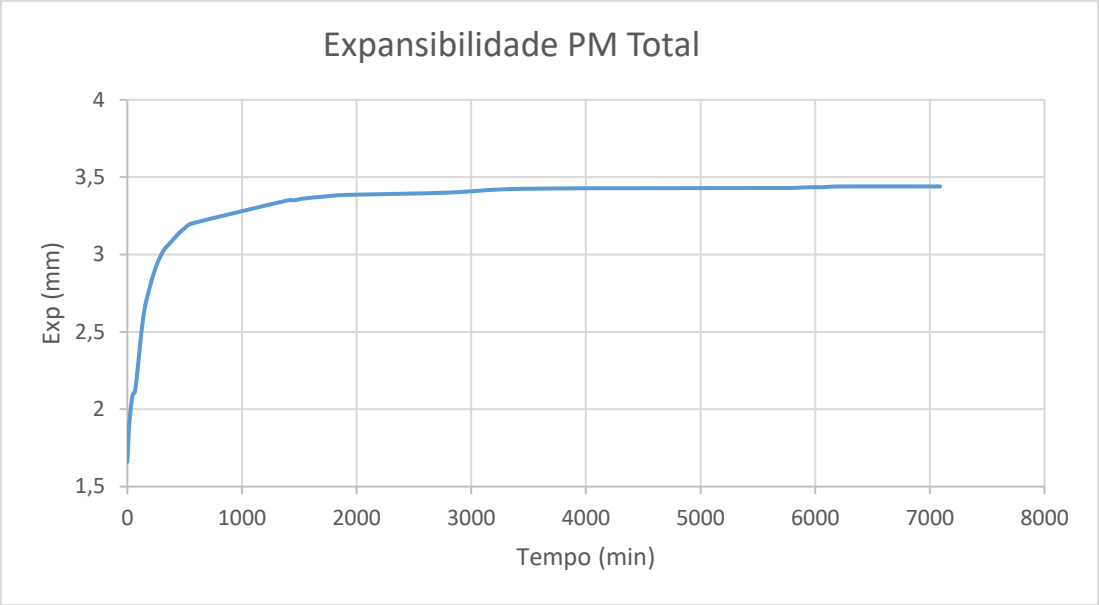
Anexo I – Curvas dos limites de liquidez das amostras em estudo

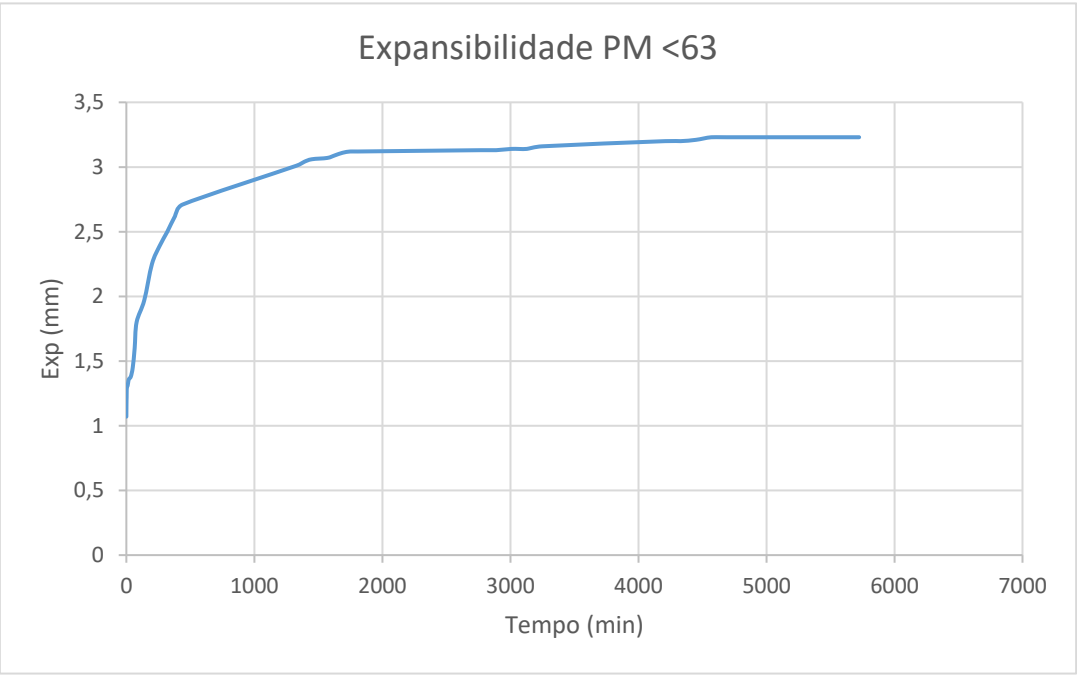
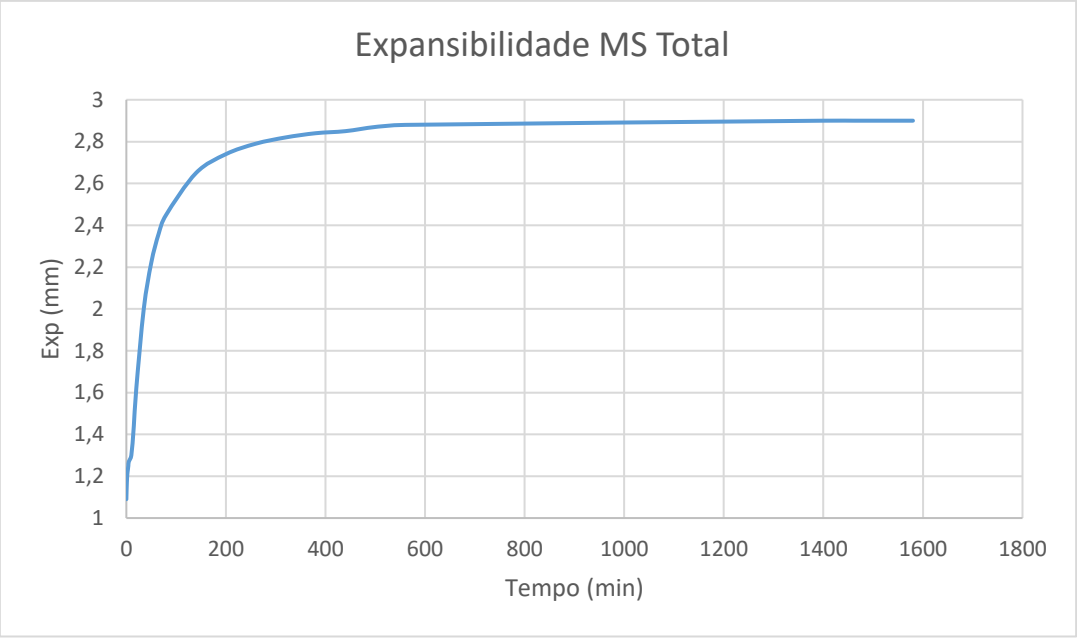


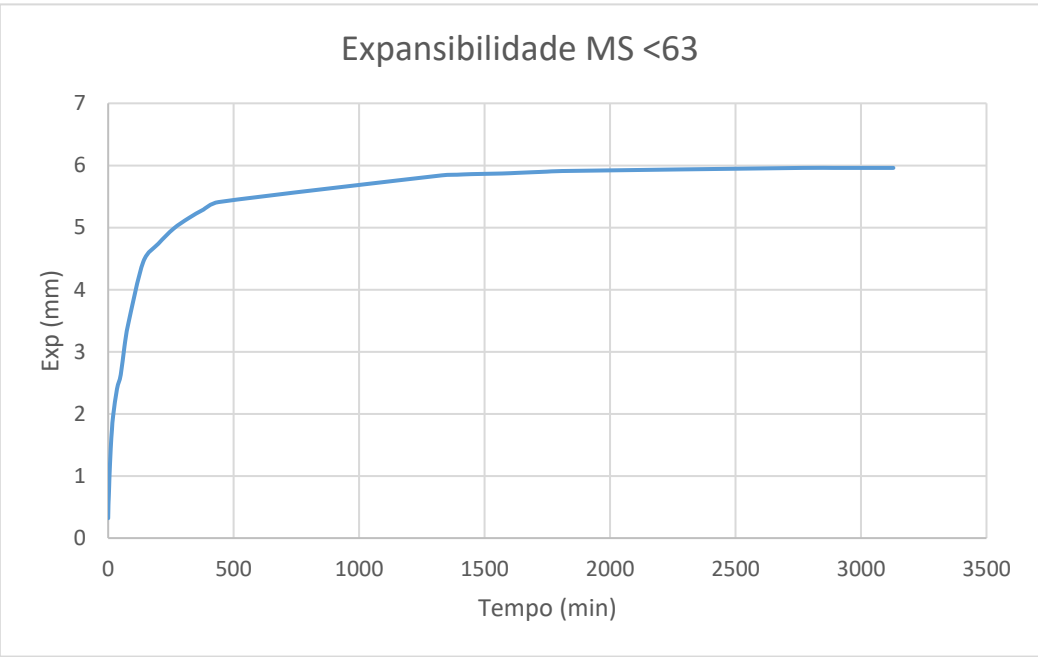
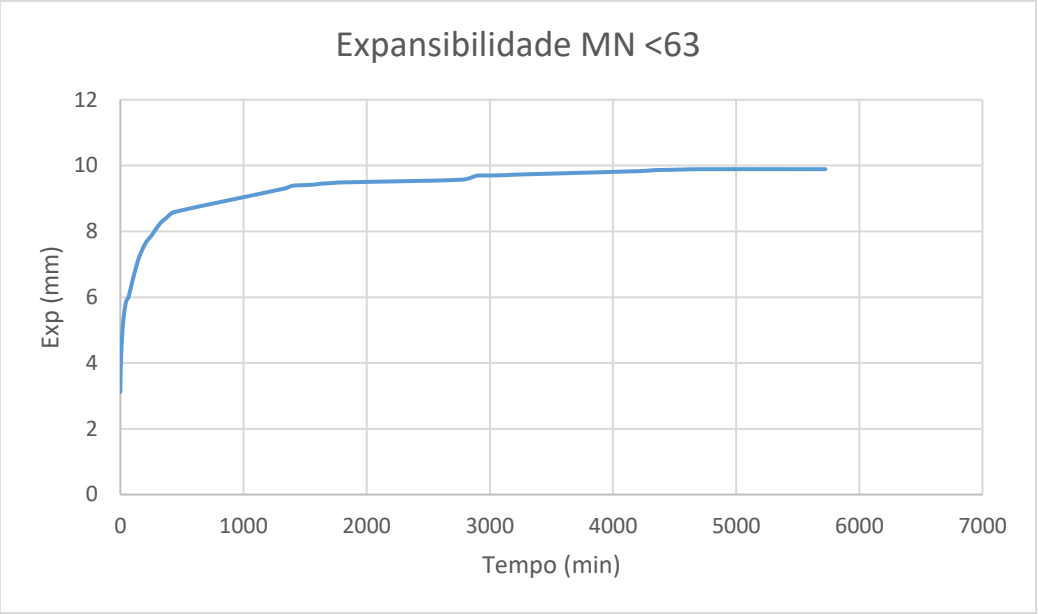




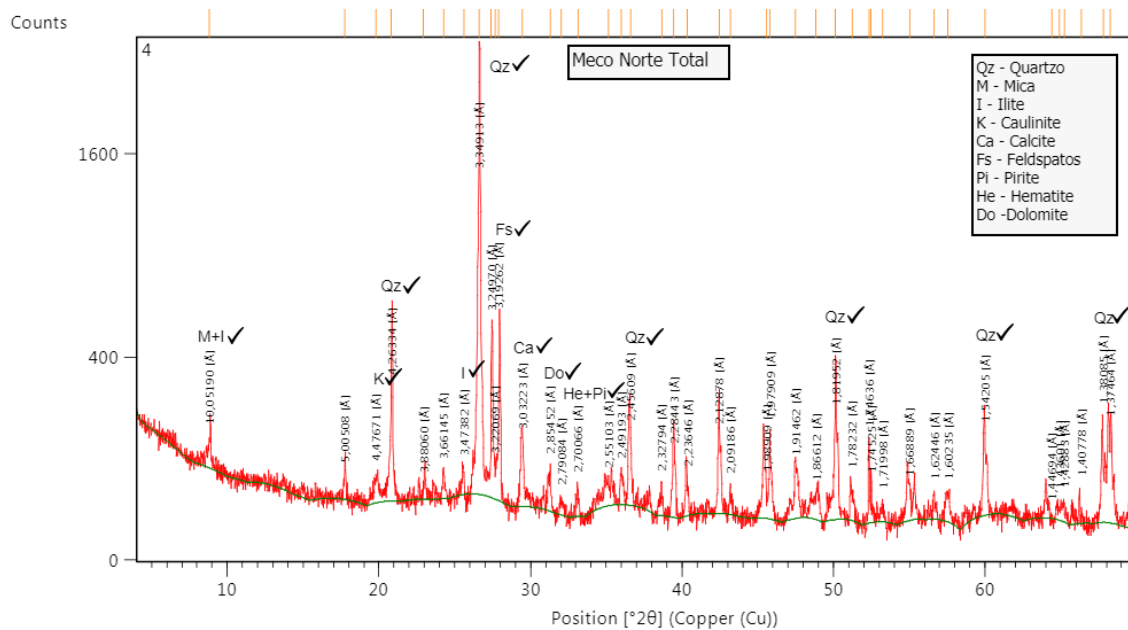
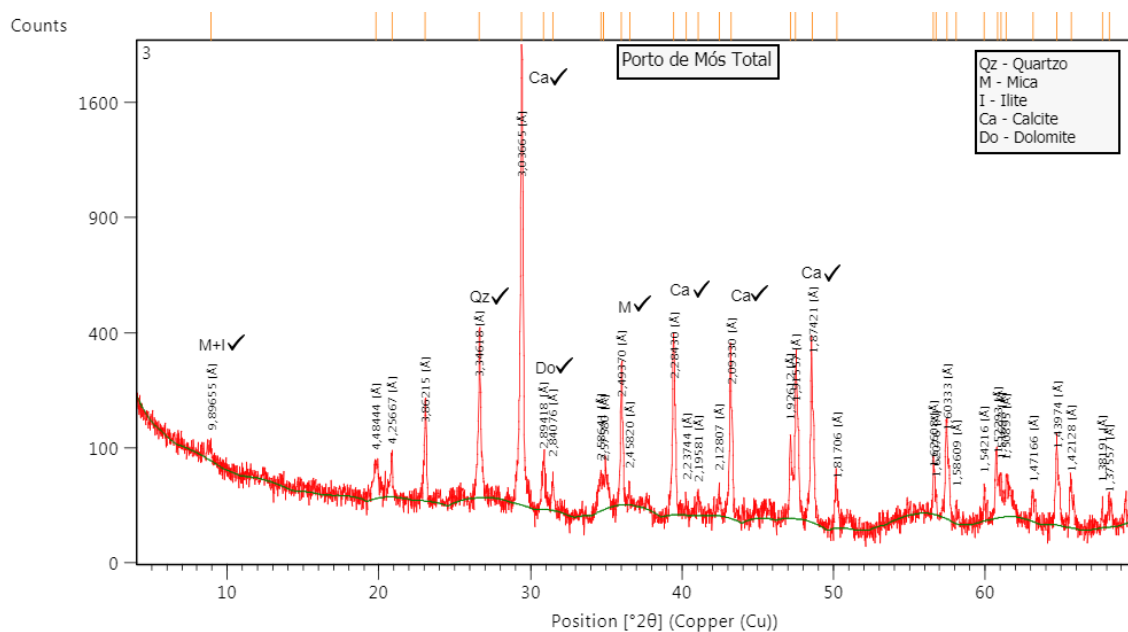
Anexo II – Curvas da expansibilidade das amostras

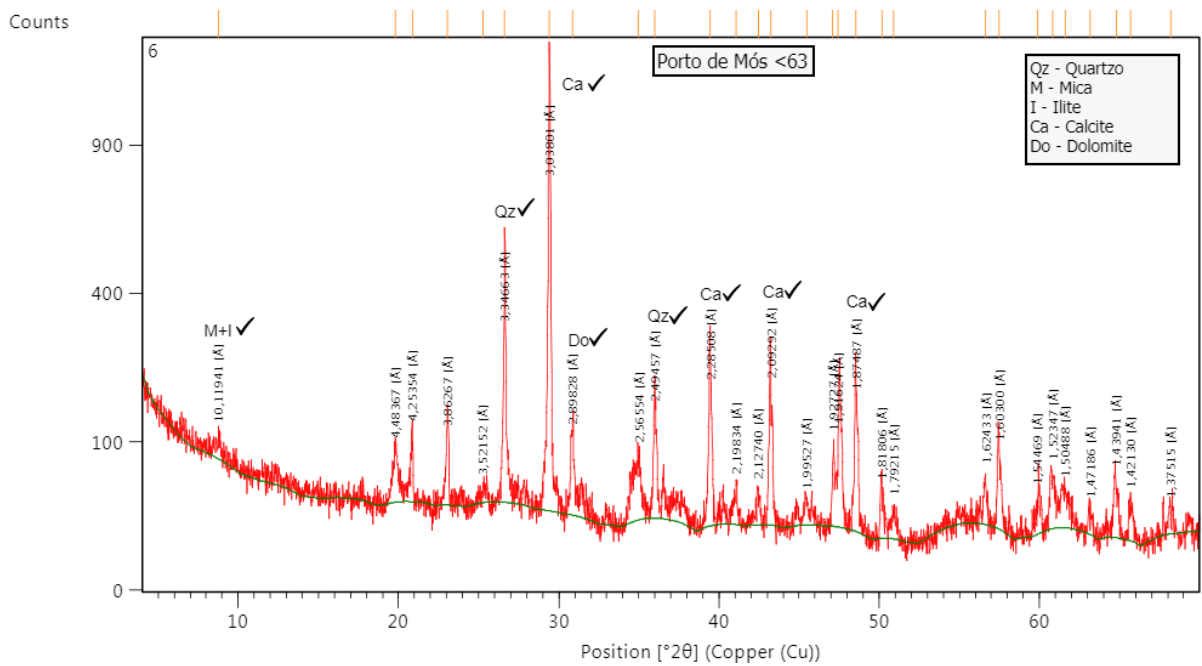
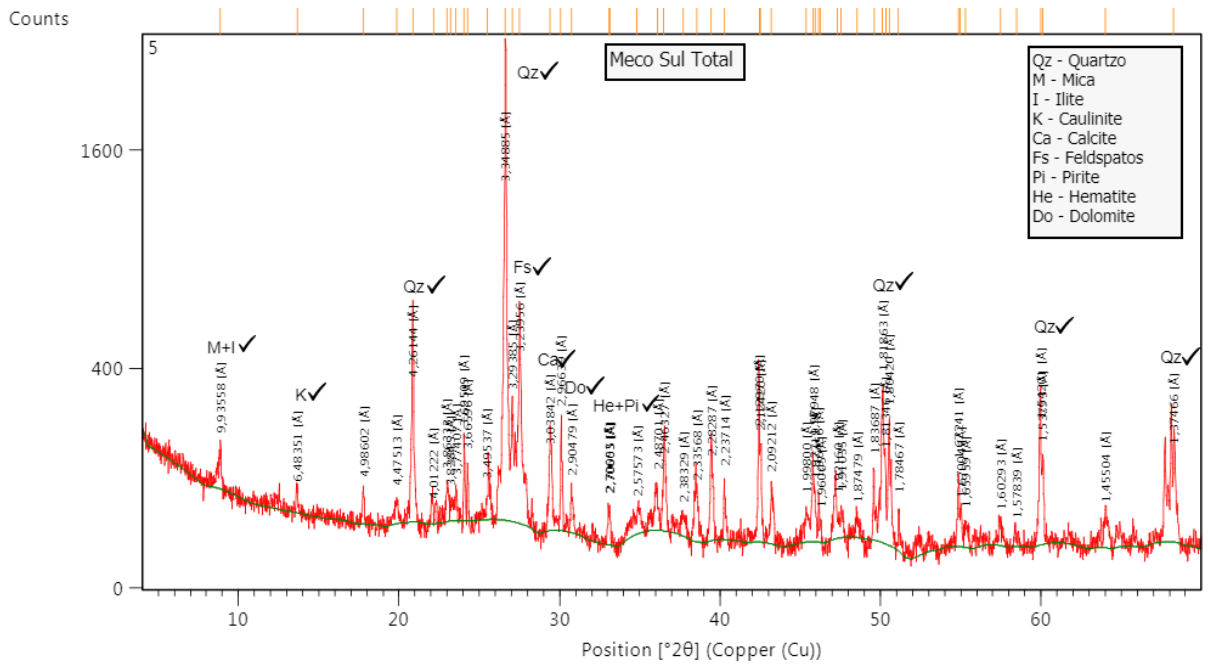


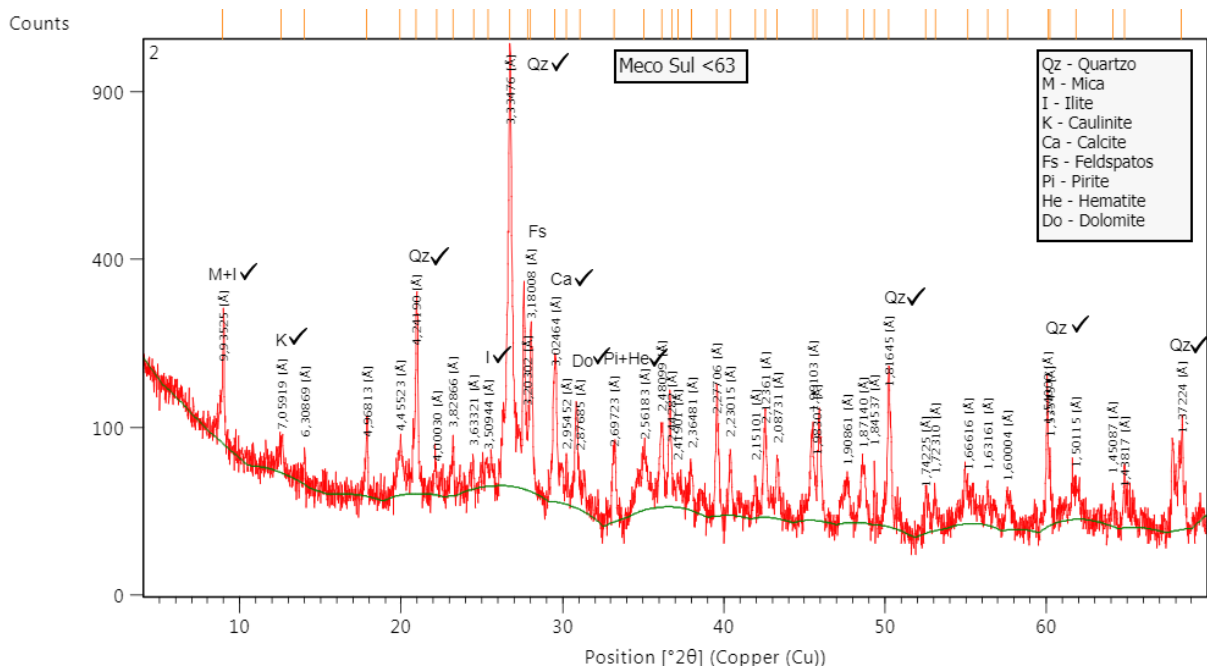
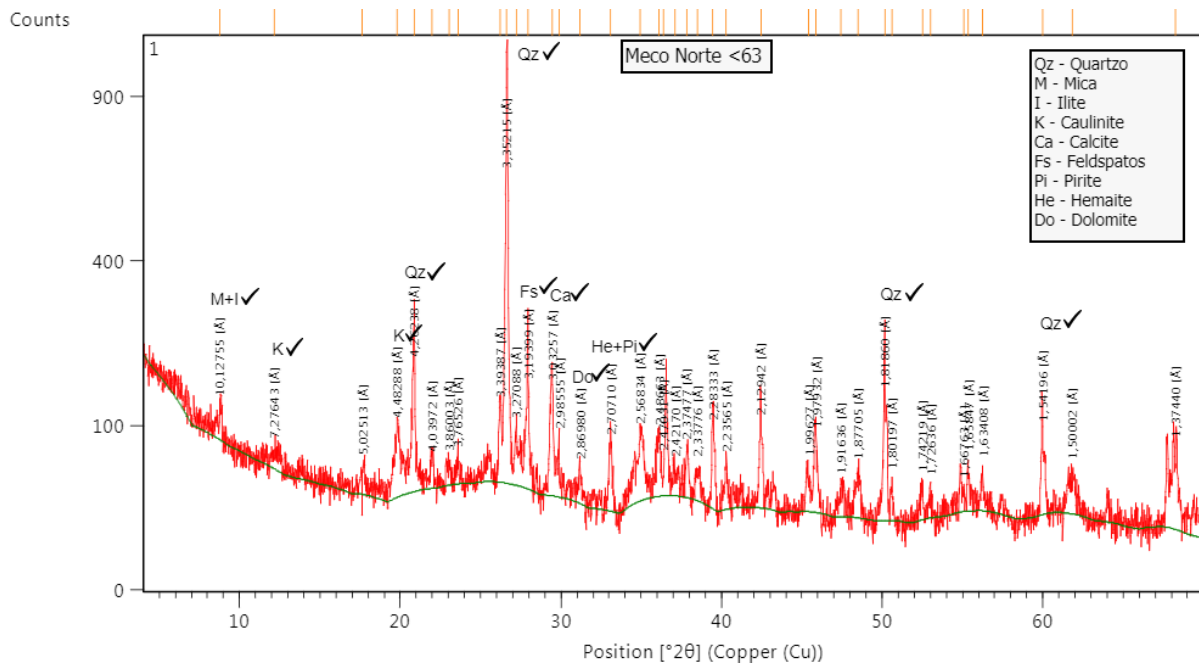




Anexo III – Difractogramas das amostras em estudo







Anexo IV – Curvas de arrefecimento das amostras em estudo

